Termodinámica

Introducción a las teorías físicas de la termostática del equilibrio y de la termodinámica irreversible

HERBERT B. CALLEN

Profesor de Física
Universidad de Pensilvania

Editorial AC, libros científicos **y** técnicos
Madrid

Prólogo

Al escribir este libro he renunciado al desarrollo inductivo convencional de la termodinámica a favor de un planteamiento basado en postulados, que considero más directo y lógicamente sencillo. No he intentado formular el conjunto de postulados mínimo o más económico lógicamente, sino más bien seleccionarlos de forma que puedan resultar razonables e intuitivos. Con el fin de justificar los postulados, en un apéndice se hace una discusión estadística cualitativa elemental y se recurre en algunos casos a observaciones experimentales, pero el espíritu de este enfoque es que los postulados se justifican mejor por un buen resultado a posteriori de la teoría que por argumentos a priori.

El planteamiento sobre postulados que he adoptado fue concebido por el profesor Laszlo Tisza del Instituto Tecnológico de Massachusetts, y la influencia de su doctrina se refleja a lo largo de esta obra. La responsabilidad en cuanto a la forma específica del desarrollo y la presentación es. por supuesto, totalmente mía.

Todas y cada una de las materias clásicas de la fisica fueron desarrolladas originalmente por inducción directa a partir de la observación experimental. Los desarrollos inductivos de la mecánica y de la teoría electromagnética condujeron subsiguientemente a nuevas formulaciones sobre postulados que son más elegantes, abstractas y concisas. La formulación de Newton de la mecánica condujo a las formulaciones de Lagrange y de Hamilton. de la misma forma que la ley de Coulomb y la regla de Ampere llevaron a las ecuaciones de Maxwell.

Las finalidades buscadas al apelar a formulaciones abstractas han sido varias. En primer lugar, los postulados concisos exhiben más explícitamente la consistencia interna de la estructura lógica. Además, después de una experiencia suficiente con los postulados abstractos, resulta posible realmente llegar a una comprensión e intuición más profundas que sobre la base de la teoría elemental. Y, por último, las formulaciones abstractas frecuentemente sugieren y permiten llevar a la práctica importantes extensiones y generalizaciones de la teoría, del mismo modo que el desarrollo de la mecánica cuántica se vio facilitado por la formulación de Hamilton de la mecánica clásica.

Es un hecho notable que la termodinámica sea la última de las grandes teorías clásicas que ha sufrido una reformulación mediante postulados. Las razones de

esta demora residen en el carácter científico del período durante el cual la termodinámica experimentó su mayor desarrollo. A finales de siglo, la teoría molecular de la materia estaba en tela de juicio. y se mantenían serias dudas acerca de su veracidad absoluta. Por esta razón, se consideró más adecuado mantener las bases de la termodinámica tan ligadas como fuese posible a las observaciones experimentales macroscópicas. La teoria molecular ha fructificado después en la teoría cuantica y no podemos continuar mirándola con desconfianza. La mecánica estadística ha sido liberada de las contradicciones y los artificios que necesariamente aparecieron al intentar acomodar la dinámica atómica dentro de un molde clásico. De hecho, la situación se ha invertido de tal modo que actualmente consideramos que la mecánica cuántica y la mecánica estadística cuántica son más fiables que nuestras ciencias macroscópicas. Y aunque sigue siendo deseable preservar la termodinámica como una disciplina macroscópica completa, autónoma y distinta de la mecánica estadística, es sin embargo conveniente modelarla de tal modo que sus postulados básicos sean aquellos que estén más directamente relacionados con sus fundamentos mecánico-estadísticos últimos.

La formulación de la termodinámica mediante postulados considera los estados, más que los procesos, como elementos fundamentales. En los postulados no se incluyen consideraciones sobre el ciclo de Carnot ni sobre la imposibilidad de los móviles perpetuos de diversas especies, sino que las funciones de estado, la energía y la entropía se convierten en los conceptos básicos. Con ello se obtiene una enorme simplificación en el aparato matemático, pues los procesos se introducen simplemente como diferenciales de las funciones de estado. El método convencional procede inversamente, de los procesos a las funciones de estado, mediante el procedimiento, relativamente difícil, de la integración de ecuaciones diferenciales parciales.

El bagaje matemático requerido en este libro es el cálculo elemental clásico, más un pequeño número de temas especiales (tales como las transformaciones de Legendre y los aspectos más simples de la teoría de las formas cuadráticas). que se tratan en el texto o en los apéndices. Los estudiantes del Último año de los Departamentos de Física, Química e Ingeniería de la Universidad de Pensilvania han seguido el curso satisfactoriamente sin encontrar ninguna dificultad especial ni matemática ni conceptual.

He escrito este libro de texto como una introducción a la termodinámica para estudiantes avanzados o graduados de primer año. Creo que los diez primeros capítulos acerca de los principios de la termodinámica podrían ser utilizados tambien ventajosamente en un curso elemental en el primer nivel universitario. En tal caso, debería omitirse el capitulo octavo y las dos últimas secciones del capítulo noveno concernientes a consideraciones de estabilidad, y podría utilizarse conjuntamente cualquiera de los excelentes libros que existen sobre las aplicaciones de la termodinámica.

El plan de estudios del graduado se ve continuamente sometido a presiones para la inclusión de temas modernos, y las materias clásicas tales como la termodinámica tendrán finalmente que ser tratadas por completo en los cursos previos a la graduación. Tales cursos deben proporcionar al estudiante un conocimiento completo tanto de los fundamentos como de los avances más importantes de la

investigación contemporánea. Se pretende alcanzar estos objetivos en la presente obra mediante una estricta concentración en los principios teóricos, con exclusión de descripciones de aparatos y detalles experimentales.

Finalmente, dado que la mecánica estadística, la teoría cinética de los gases y la teoría cuántica de sólidos y líquidos están íntimamente ligadas a la termodinamica, un breve comentario acerca de sus interrelaciones puede resultar útil para el lector.

Una aproximación fundamental a la teoría de las propiedades macroscópicas de la materia presenta tres aspectos. En primer lugar, está la caracterización detallada de la estructura y los estados atómicos en términos del formalismo de la mecánica suántica. En segundo lugar, procede la aplicación de las consideraciones estadísticas a estos estados; ésta es la materia propia de la mecánica estadística. Y, en tercer lugar. debe considerarse el desarrollo de las consecuencias macroscópicas de la teoria estadística, que constituyen el objeto de la termodinámica.

Las teorias de la mecánica estadística y de la termodinámica no están restringidas a modelos particulares de la materia, sino que son generales e independientes de cualquier modelo. La teoría del estado sólido, la teoría de los líquidos y la teoría cinética de los gases son los resultados a los que se llega cuando se aplican estas consideraciones generales a modelos definidos. Las teorias específicas son más detalladas en sus predicciones que la mecánica estadística y la -termodinámica, pero están sujetas también a las simplificaciones inevitables en cualquier modelo de estructura de la materia tratable analíticamen'te. La mecánica estadística y la termodinámica proporcionan un marco general riguroso para el desarrollo de las teorías específicas de la materia, y adquieren una nueva importancia en relación con la teoría del estado sólido, sumamente práctica y en rápido desarrollo.

Todas y cada una de las cuestiones que anteceden guardan relación con las propiedades de los sistemas en equilibrio. En los últimos años se ha llevado a cabo una importante aplicacion del método termodinámico fuera del dominio del equilibrio. La teoría asociada se conoce generalmente como termodinámica irreversible o como teoría de los procesos irreversibles. Parece probable que esta nueva ampliación de la teoría dé lugar a uno de los más importantes hallazgos del método termodinámico. Algunos resultados de la teoría de la termodinámica irreversible se presentan en los capítulos finales de este libro.

HERBERT B. CALLEN

Contenido

PRIMERA PARTE
PRINCIPIOS GENERALES DE LA TERMODINAMICA CLASICA

PRIMERA PARTE

Principios generales de la termodinámica clásica

Capítulos 1-11

1

Conceptos básicos y postulados

1.1 Naturaleza de la termodinámica

La mecánica, la electricidad y el magnetismo, y la termodinámica son tres divisiones paralelas de la física macroscópica clásica. La manera en que surge esta división natural puede apreciarse considerando la naturaleza de las observaciones macroscópicas y su relación con la estructura atómica fundamental de la materia.

Desde el punto de vista atómico, una muestra macroscópica de materia es un conglomerado de un número enorme de electrones y núcleos. Una descripción matemática completa de la muestra consiste, pues, en la especificación de las coordenadas adecuadas para cada electrón y cada núcleo. De este modo, se requieren del orden de 10^{24} ó 10^{25} coordenadas para describir el estado de un litro de alcohol. Ahora bien, este tipo de descripción es indudablemente válido en cierto sentido, pero, evidentemente, no es la que consideraría adecuada el hombre que redacta la etiqueta de la botella. Para describir macroscópicamente un sistema se requiere un escaso número de parámetros, en contraste con el enorme número requerido para una descripción atomística. En la transición desde el nivel de descripción atómico al macroscópico se produce una simplificación enorme, así como una drástica reducción en el número de variables necesarias.

La clave de la simplicidad de la especificación macroscópica se encuentra en la lentitud de las medidas macroscópicas en comparación con la rapidez de los movimientos atómicos. Durante el tiempo real en que se está realizando una medida macroscópica, los átomos del sistema experimentan movimientos enormemente rápidos y complejos.

Una medida macroscópica de longitud puede realizarse colocando una regla graduada al lado de una muestra y tomando una fotografía. El tiempo de medida viene determinado por la velocidad del obturador de la cámara, que típicamente, es del orden de una centésima de segundo. En cambio, el período característico de los movimientos atómicos es ¡10^{-15} segundos!

Incluso durante una medida «rápida», completada en un solo microsegundo, los átomos de un sólido típico experimentan alrededor de 10 millones de vibraciones.

En consecuencia, *las medidas macroscópicas detectan solamente valores medios de las coordenadas atómicas*. El proceso matemático de calcular el valor medio respecto a una coordenada la elimina evidentemente de la formulación matemática. por lo que podemos ver, en principio. de qué modo se reduce el número de ellas al pasar del nivel de descripción atómico al macroscópico.

Aunque el promedio estadístico reduce drásticamente el número de variables necesarias, no las elimina todas. De los 10^{24} parámetros atómicos originales, un pequeño número de ellos, muy especiales, sobreviven al proceso de determinación de los valores medios y permanecen como parámetros apropiados para la descripción del sistema macroscópico. O, dicho de otro modo, de la multitud de coordenadas atómicas, hay unas pocas que poseen la propiedad excepcional de ser observables macroccópicamente. El criterio formal* para este pequeño número de coordenadas es un tanto sutil, pero la idea general puede representarse por una simple analogía.

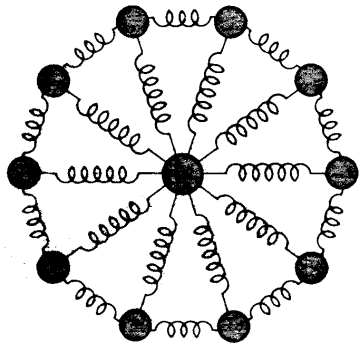


Figura 1.1

Supongamos que nuestro sistema macroscópico es el representado en la figura 1.1, constituido, no por 10^{24} átomos, sino solamente por once. El sistema está formado por un átomo pesado central y 10 átomos ligeros, de masas iguales, colocados simétricamente. El átomo central tiene una carga positiva de dos unidades, y dos de los átomos ligeros, situados a ambos lados del átomo central, poseen cargas negativas de una unidad. Cada uno de los átomos está ligado a sus vecinos por fuerzas lineales simples, representadas por resortes en la figura 1.1.

Los movimientos de los átomos individuales están fuertemente acoplados, de tal modo que los átomos tienden a moverse conforme a esquemas organizados, denominados *modos normales*. Tres de tales modos normales de movimiento se indican esquemáticamente en la figura 1.2. En la figura 1.2*a*, los dos átomos ligeros

* M. J. Klein y L. Tisza, MIT. R.L.E. Rept. 111, 1949.

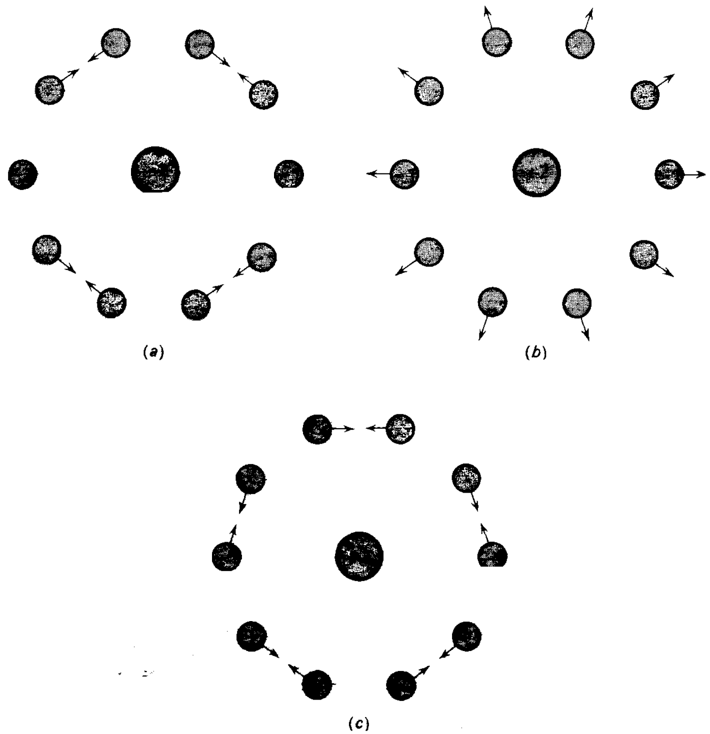


Figura 1.2

cargados permanecen fijos. mientras que los átomos ligeros desprovistos de carga vibran desfasados por pares a lo largo de la dirección tangencial. En la figura 1.26, todos los átomos ligeros vibran en fase a lo largo de las direcciones radiales. En la figura 1.2*c*, los átomos ligeros vecinos vibran desfasados a lo largo de la dirección tangencial. Existen muchos otros modos normales simples de movimiento, pero los tres que hemos descrito serán suficientes para nuestra discusión.

En lugar de describir el estado del sistema especificando la posición de cada átomo, es más conveniente (y matemáticamente equivalente) especificar la amplitud instantánea de cada modo normal. Estas amplitudes se denominan *coordenadas normales,* y el número de ellas es exactamente igual al número de coordenadas atómicas. Estamos interesados aqui en comprender cualitativamente cómo la mayoría de estas coordenadas normales se pierden en el proceso estadístico de promediar. en tanto que sobrevive un pequeño número de coordenadas normales singulares.

En un sistema macroscópico compuesto por once átomos no existe ninguna distinción precisa entre las observaciones *macroscópicas* y *atómicas*. Para fines de

ilustración, sin embargo, consideraremos una observación macroscópica como una especie de observación «difusa» que nos permite discernir las características groseras pero no los detalles finos. Una observación mecánica macroscópica puede hacerse examinando el sistema a través de un cristal ahumado, y una observación eléctrica macroscópica puede llevarse a cabo explorando los campos eléctricos alrededor del sistema con una sonda muy gruesa. En todos los casos, debe entenderse que la insensibilidad a los detalles finos representa de una manera cualitativa el promedio estadístico que está implícito en las observaciones macroscópicas verdaderas.

Cuando se examina a través de un cristal ahumado, el modo de movimiento de la figura 1.2*a* resulta imposible de observar: éste representa el tipo de modo normal que resulta eliminado por el promedio estadístico. Por el contrario, el modo de movimiento de la figura 1.2*b* está asociado con un cambio en bloque del tamaño del sistema; se trata, básicamente, de un aumento de volumen. Dicho modo puede observarse incluso a través de un cristal ahumado y, consecuentemente, se conserva a lo largo del proceso de determinación del promedio estadístico. Debido a la supervivencia de este tipo de modo normal. el volumen es un parámetro válido en la descripción de un sistema macroscópico. Finalmente, aunque el modo de movimiento de la figura 1.2*c* no puede observarse a través de un cristal ahumado, podemos ver que el mismo está asociado con un momento dipolar eléctrico macroscópico. Las cargas negativas sufren un desplazamiento neto con relación a la carga positiva. En la figura 1.2*c*, este desplazamiento relativo está representado en sentido ascendente; medio ciclo después, el desplazamiento relativo será descendente, y el momento del dipolo se invertirá. El modo de la figura 1.2*c* es observable cuando se realiza un examen «difuso». El modo de la figura 1.2*c*, por consiguiente, sobrevivirá al promedio estadístico, con lo que el momento dipolar eléctrico se convierte en un parámetro válido para la descripción de un sistema macroscópico. De nuestros tres modos de movimiento atómico, uno se pierde en el proceso de promediar. otro sobrevive como un parámetro mecánico (el volumen), y el último sobrevive como un parámetro eléctrico (el momento dipolar) del sistema macroscópico.

El ejemplo que acabamos de discutir ilustra un resultado general. Del enorme numero de coordenadas atómicas, un grupo muy poco numeroso de ellas, con propiedades de simetría singulares. sobrevive al promedio estadístico asociado con la transición a una descripción macroscópica. Algunas de estas coordenadas supervivientes son de naturaleza mecánica: el volumen, los parámetros descriptivos de la forma, los componentes de la deformación elástica, etc. Otras coordenadas supervivientes son de naturaleza eléctrica: los momentos dipolares eléctricos, los momentos dipolares magnéticos, los momentos multipolares diversos, etc. *El objeto de la mecánica (con inclusión de la elasticidad, la hidrodinámica y la reologia) es el estudio de un conjunto de coordenadas supervivientes. El objeto de la electricidad (con inclusión de la electrostática, la magnetostática y el ferromagnetismo) es el esíudio de otro conjunto de coordenadas supervivientes.* Con esta perspectiva ahora estamos preparados para enfrentarnos a la interrogante: «¿qué es la termodinámica?))

La íermodinamica es el estudio de las consecuencias macroscópicas de las innu-

merables coordenadas atómicas que, en virtud del promedio estadístico, no aparecen explícitamente en la descripción macroscópica de un sistema dado.

Ahora bien, ¿cuáles son las consecuencias principales de la existencia de los modos atómicos «ocultos» de movimiento de los que se ocupa la termodinamica? Hay una consecuencia principal que podemos percibir inmediatamente de modo cualitativo y que ilustra la naturaleza de los problemas con los cuales nos enfrentaremos de aquí en adelante. Recordemos primero que en las otras dos ciencias, la mecánica y la electricidad, estuvimos interesados en el concepto de energía. La energía puede transferirse a un modo mecánico de un sistema, denominándose a tal transferencia de energía, *trabajo mecánico.* Análogamente, puede transferirse energía a un modo eléctrico de un sistema. El trabajo mecánico está tipificado por el término $-P\,dV$ (P es la presión y V es el volumen), y el trabajo eléctrico está tipificado por el término $-E\,d\mathscr{P}$ (E es el campo eléctrico y $\mathscr{P}$ es el momento dipolar eléctrico). Estos términos energéticos y varios otros términos de trabajo mecánico y eléctrico se tratan con amplitud en las referencias clásicas de la mecánica y la electricidad. Ahora bien, es *igualmente posible transferir energía a los modos atómicos de mocimiento ocultos que a aquellos que resultan ser macroscópicamente observables.* La energía transferida a los modos atómicos ocultos se denomina *calor.* La existencia de un término de calor adicional a los términos de trabajo mecánico y eléctrico es la consecuencia mas notable de la existencia de las coordenadas atómicas ocultas. Así, gran parte de la termodinamica se ocupa de los procesos de transferencia de calor.

Después de esta presentación cualitativa, pasaremos a ciertas definiciones y convenios necesarios para el desarrollo teórico.

1.2 Composición de los sistemas termodinámicos

La termodinámica es una materia de gran generalidad, aplicable a sistemas de estructura complicada con todo tipo de complejas propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas. Será sobre las propiedades térmicas sobre las que vamos a enfocar principalmente nuestra atención. Por esta razón, es conveniente idealizar y simplificar las propiedades mecánicas y eléctricas de los sistemas que estudiemos inicialmente. De modo análogo, en mecánica consideramos sistemas sin carga ni polarización, y en electricidad se estudian sistemas desprovistos de compresibilidad elástica y otros atributos mecánicos. La generalidad de cualquiera de estas materias no se reduce esencialmente por esta idealización: después que se ha estudiado el contenido independiente de cada una de ellas es una cuestión sencilla 'combinarlas para tratar sistemas con complicadas propiedades eléctricas y mecánicas simultáneamente. Análogamente. en nuestro estudio de la termodinámica idealizaremos nuestros sistemas de tal modo que sus propiedades mecánicas y eléctricas resulten casi trivialmente elementales. Una vez que se haya desarrollado así el contenido esencial de la termodinámica, resultará también una cuestión símple el extender el análisis a sistemas con estructuras mecánica y eléctrica relakivamente complicadas. El punto esencial que deseamos destacar reside en que las restricciones acerca de los tipos de sistemas considerados en varios de los capítulos

siguientes *no* son limitaciones básicas en cuanto a la generalidad de la teoría termodinámica, sino que se adoptan solamente para simplificar la exposición.

Limitaremos nuestra atención a *sistemas simples,* definidos como aquellos *sistemas que son macroscópicamente homogéneos, isótropos, desprovistos de carga y químicamente inertes, que son suficientemente grandes como para que puedan despreciarse los efectos de superficie,* y *que no están afectados por campos eléctricos, magnéticos, ni gravitatorios.*

Para tal sistema simple no existen coordenadas eléctricas macroscópicas de ningún tipo. El sistema está desprovisto de carga y no tiene momentos dipolares, cuadripolares. o de orden mayor, ni eléctricos ni magnéticos. Todos los componentes de cizalladura elástica y cualesquiera otros parámetros mecánicos análogos tienen valor cero.

Aunque los diversos parámetros mencionados no se aplican a un sistema simple, el *oolumen* V es un parámetro mecánico importante. Además, un sistema simple tiene una *composición química* definida que debe describirse por un conjunto de parámetros apropiados. Un conjunto razonable de parámetros de composición estaría constituido por el número de moléculas de cada uno de los componentes químicamente puros que mezclados componen el sistema. A su vez, para obtener números de magnitud más cómoda, adoptaremos el *número de moles,* definido como el número real de moléculas de cada tipo dividido por el número de Avogadro (6,024 x 10^{23}).

El numero de moles N, del k-simo componente químico de un sistema puede calcularse cómodamente como el cociente entre la masa de dicho componente y su *masa molar.* La masa molar es la masa de 6,024 x 10^{23} moléculas.

Al describir la composición de un sistema termodinámico por los números de moles de sus componentes químicos, adoptamos implícitamente el criterio de que dichos componentes puros son permanentes e indivisibles. Más adelante consideraremos reacciones químicas, en las cuales las especies moleculares sufren cambios reales. Pero incluso en ellas se mantiene la integridad de las especies *atómicas* individuales. Es evidente que tal tratamiento es inadecuado para describir el interior de una estrella incandescente, en la que los neutrones, protones y electrones individuales son los componentes fundamentales que pueden participar en combinaciones transitorias para formar iones atómicos. En tal caso, deberíamos tomar los «números de moles)) N, como proporcionales a los numeros de neutrones, protones y electrones. Sin embargo, para nuestros actuaies propósitos ignoraremos la posibilidad de la ruptura molecular o atómica y describiremos la composición de un sistema por los números de moles de sus componentes *químicos.*

Los parámetros macroscópicos V, N,, N,, . . . , N, tienen una propiedad común que, según demostraremos, es muy importante. Supóngase que nos encontramos ante dos sistemas idénticos, que vamos a considerar en conjunto como un sistema único. El valor del volumen para el sistema compuesto es exactamente el doble del valor del volumen de un subsistema simple. Análogamente, todos y cada uno de los numeros de moles del sistema compuesto son el doble del número correspondiente a un solo subsistema. Los parámetros de un sistema compuesto cuyos valores son iguales a la suma de los mismos en cada uno de los subsistemas se deno-

minan parámetros ***extensivos.*** Los parámetros extensivos desempeñan un papel fundamental en toda la teoría termodinámica.

Diversas relaciones de los parámetros extensivos encontrarán frecuente aplicación en nuestras discusiones posteriores. Si un sistema es una mezcla de r componentes químicos, las r relaciones $N_k \Big/ \left(\sum_{j=1}^{r} N_j \right)$ ($k = 1, 2, \ldots, r$) se denominan ***fracciones molares.*** La suma de la totalidad de las r fracciones molares es la unidad. La cantidad $V \Big/ \left(\sum_{j=1}^{r} N_j \right)$ recibe el nombre de *volumen **molar***

Problemas—Sección 1.2

1.2-1. Se disuelven 10 g de ClNa y 15 g de azúcar ($C_{12}H_{22}O_{11}$) en 50 g de agua pura. El volumen del sistema termodinámico resultante es 55 cm^3. ¿Cuáles son los números de moles de los tres componentes del sistema'? ¿Cuáles son sus fracciones molares? ;,Cuál es el volumen molar del sistema?

1.2-2. Se mezclan 20 cm^3 de cada una de las sustancias siguientes: alcohol etílico (C_2H_5OH; densidad = 0,79 g/cm^3), alcohol metílico (CH_3OH; densidad = 0,81 g/cm^3) y agua (H_2O; densidad = 1,0 g/cm^3). ;Cuáles son los números de moles de los tres componentes del sistema?

1.2-3. Los elementos más frecuentes en la naturaleza son mezclas de varios isótopos, y los pesos atómicos dados en las tablas quimicas representan el peso atómico medio de la mezcla. Si el análisis termodinámico no tiene que aplicarse a problemas de separación de isótopos, su mezcla puede considerarse como una sola sustancia, y utilizarse el peso atómico medio para calcular el número de moles. En cambio, si presenta interés estudiar la separación de isótopos, cada uno de ellos tiene que considerarse como un elemento componente independiente, con su propio peso atómico individualizado.

La composición del litio existente en estado natural es 7,5 por 100 atómico de Li^6 (masa atómica = 6.01697) y 92,5 por 100 atómico de Li^5 (masa atómica = 7,01822). Hállense los números de moles de cada uno de los isótopos en 1 kg de muestra.

Respuesta: $N(Li^6) = 10{,}8$.

1.2-4. Una muestra de 10 g está constituida por 70 por 100 molecular de H_2, 20 por 100 molecular de HD (deuteriuro de hidrógeno), y 10 por 100 molecular de D_2. ;.Qué masa adicional de D_2 ha de añadirse si la fracción molar de D_2 en la mezcla final tiene que ser 0,2?

1.3 Energía interna

El desarrollo del principio de conservación de la energía ha sido uno de los logros más importantes en el progreso de la física. La forma actual de dicho principio no se descubrió en un alarde espectacular de clarividencia, sino que ha sido desarrollada lenta y laboriosamente a lo largo de dos siglos y medio. El primer reconocimiento de un principio de conservación, hecho por Leibnitz en 1693, se refería únicamente a la suma de la energía cinética ($\frac{1}{2} mr^2$) y la energía potencial (mgh) de una masa puntual simple en el campo gravitatorio terrestre. **A** medida

que fueron considerados tipos adicionales de sistemas, la forma establecida del principio de conservación falló repetidamente, pero en todos los casos resultó posible restablecerla por la adición de un nuevo término matemático —una «nueva clase de energía)). Así, la consideración de sistemas cargados requirió la adición de la *energía de interacción de Coulomb* (Q_1Q_2/r) y finalmente de la energía del campo electromagnético. En 1905, Einstein extendió el principio a la relatividad, añadiendo términos tales como la energía relativista de la masa en reposo. En la década de 1930, Enrico Fermi postuló la existencia de una nueva partícula, que denominó *neutrino*, exclusivamente con el propósito de mantener la validez del principio de conservación de la energia en las reacciones nucleares. La investigación actual en física nuclear pretende encontrar la forma de interacción entre los nucleones dentro del núcleo con el objeto de que el principio de conservación pueda formularse explícitamente a nivel subnuclear. A pesar del hecho de que quedan problemas de este tipo sin resolver, el principio de conservación de la energia se sigue aceptando como uno de los principios más fundamentales, generales e importantes de la teoría de la física.

Considerando un sistema macroscópico como conglomerado de un número enorme de electrones y núcleos. que interaccionan con fuerzas complejas pero definidas a las cuales es aplicable el principio de conservación de la energía, se llega a la conclusión de que *los sistemas macroscópicos poseen energías definidas y precisas. sometidas a un principio de conservación determinado.* Es decir, desde ahora aceptaremos la existencia de una energía perfectamente definida en todo sistema termodinámico como manifestación macroscópica de una ley de conservación, muy desarrollada, probada hasta una precisión extrema y aparentemente de generalidad absoluta a nivel atómico.

La justificación que antecede de la existencia de la función energia termodinámica es totalmente diferente del método seguido históricamente. Debido a que la termodinámica se desarrolló en gran parte antes de que se aceptase la hipótesis atómica, la existencia de una función energía macroscópica conservativa hubo de ser demostrada por medios puramente macroscópicos. Un paso de gran importancia en esta dirección fue dado por el Conde de Rumford en 1798, al observar ciertos efectos térmicos asociados con el torneado de los cañones de bronce. Sir Hurnphry Davy, Sadi Carnot, Robert Mayer y, finalmente (entre 1840 y 1850), James Joule condujeron los esfuerzos iniciales de Rumford a su culminación lógica. La historia del concepto de calor como forma de transmisión de energía no ha sido superada hasta ahora como estudio ejemplar en el desarrollo tortuoso de la teoría científica, como ilustración de la inercia casi insuperable que presentan las doctrinas físicas aceptadas, y como relato espléndido del ingenio humano aplicado a un problema sutil y abstracto. El lector interesado puede consultar *The Early Development of the Concepts of Temperature and Heat.* de D. Roller (Harvard University Press, 1950), «The Caloric Theory of Heat», de S. C. Brown [*Am.J. Phys.* **18,** 319 (1950)], o cualquier trabajo estándar referente a la historia de la física.

Aunque no recurriremos explícitamente a los experimentos de Rumford y Joule para justificar nuestro postulado de la *existencia* de una función energia, hacemos referencia a ellos en la sección 1.6, en nuestro estudio sobre la *posibilidad de medir* la energia termodinámica.

Unicamente las diferencias de energía, y no los valores absolutos de la misma, tienen significado físico, tanto a nivel atómico como en sistemas macroscópicos. Por ello, se acostumbra a adoptar algún estado particular del sistema como estado de referencia, cuya energía se considera arbitrariamente nula. La energia del sistema en cualquier otro estado, referida a la del estado de referencia, se conoce entonces como *energía interna* termodinámica del sistema en dicho estado, y se representa por el símbolo U.

Al igual que el volumen y el número de moles, la energía interna es un parámetro extensivo.

1.4 Equilibrio termodinámico

Es solamente cuestión de conveniencia el que hayamos decidido restringir temporalmente nuestra teoría a los sistemas simples. De naturaleza mucho más fundamental resulta la restricción ulterior de la teoría referida a ciertos estados simples de cualquier sistema dado Los estados simples particulares a los que se aplica la termodinamica se denominan *estados de equilibrio.*

Incluso una consideración sumaria de los diversos estados de un sistema dado pone en evidencia que algunos estados son relativamente simples y otros son relativamente complicados. Así, un fluido en reposo se encuentra evidentemente en un estado más simple que en flujo laminar. Y un fluido en flujo laminar se halla, a su vez, en un estado más simple que en régimen turbulento. Además, se observa experimentalmente que los sistemas aislados tienden en general a evolucionar espontáneamente hacia estados finales simples. La turbulencia en los sistemas fluidos se amortigua con el tiempo; la falta de homogeneidad en la concentración desaparece finalmente debido a las corrientes de difusión; y las deformaciones plásticas ceden ante tensiones internas no homogéneas. Es natural que una teoría física intente en primer lugar tratar las propiedades asociadas con los estados más simples de un sistema, en lugar de atacar todos los estados posibles por complicados que sean, de una forma completamente general. Se ha desarrollado una teoría restringida de los estados de desequilibrio relativamente complicados, bajo la denominación de *termodinámica irreversible*, en tanto que la termostática estudia sólo las propiedades de los sistemas en equilibrio.

La discusión que antecede es cualitativa y sugerente, más que formal o precisa. Consecuentemente, intentaremos reformular la descripción del equilibrio de modo que nos proporcione la base para el desarrollo teórico posterior. Ahora bien, un criterio formal de simplicidad consiste en la posibilidad de descripción en términos de un número pequeño de variables. Por esta razón, parece razonable adoptar el postulado siguiente, sugerido por la observación experimental y la sencillez formal, y que deberá ser comprobado posteriormente por el éxito de la teoria que se derive del mismo:

Postulado 1. *Existen estados particulares (denominados estados de equilibrio) de los sistemas simples que, desde un punto de vista macroscópico, rstan caracterizados completamente por la energia interna U, el columen V y los números de moles* $N_1, N_2, \ldots, N_r$ *de los componentes químicos.*

A medida que se amplía la generalidad de los sistemas a considerar, introduciendo propiedades mecánicas y eléctricas cada vez más complicadas, el número de parámetros necesarios para caracterizar un estado de equilibrio aumenta por la inclusión de parámetros tales como el momento dipolar eléctrico y algunos parámetros de deformación elástica. Estas nuevas variables desempeñan en el formalismo un papel completamente análogo al del volumen V en un sistema simple.

Un problema permanente del experimentador consiste en determinar de algún modo si un sistema dado se halla realmente en un estado de equilibrio al que pueda aplicarse el análisis termodinámico. Puede, por supuesto. observar si el sistema permanece estático y en reposo, y rechazarlo si no es así. Pero el reposo no es suficiente. Como hemos aceptado que el estado queda caracterizado completamente por los parámetros extensivos $U, V, N_1, N_2, \ldots, N_r$ se sigue que las propiedades del sistema tienen que ser independientes de su historia. No puede afirmarse que esto sea un método adecuado para reconocer un estado de equilibrio, pero, en ciertos casos. es evidente que esta independencia histórica no se satisface, y tales casos aclaran algunos aspectos del significado del equilibrio. Así, dos piezas de acero comercial químicamente idénticas pueden tener propiedades muy diferentes conferidas por la laminación en frío, el tratamiento térmico, el temple y el recocido del proceso de fabricación. Tales sistemas no están en equilibrio, evidentemente. De modo análogo, las características físicas del vidrio dependen de su velocidad de enfriamiento y otros detalles de su fabricación, por lo que el vidrio no constituye un sistema en equilibrio.

Si un sistema que no se encuentra en equilibrio se analiza sobre la base del formalismo termodinámico basado en la suposición del equilibrio, aparecen inconsistencias en dicho formalismo, y los pronósticos que resultan no están de acuerdo con las observaciones experimentales. Este fallo de la teoría lo utiliza el experimentador como un criterio a posteriori para detectar estados de desequilibrio.

En aquellos casos en que surge una inconsistencia inesperada en el formalismo termodinámico, la teoría estadístico-cuántica más detallada proporciona usualmente razones válidas que explican por qué el sistema no alcanza el equilibrio. Las discrepancias teóricas ocasionales que se presentan tienen por tanto un gran valor heurístico al dirigir la atención hacia alguna complicación insospechada en los mecanismos moleculares del sistema. Tales circunstancias condujeron al descubrimiento del orto- y parahidrógeno*, y a la comprensión del mecanismo molecular de la conversión entre ambas formas.

Desde el punto de vista atómico, el estado de equilibrio macroscópico está asociado con transiciones incesantes y rápidas entre todos los estados atómicos compatibles con las condiciones de contorno dadas. Si el mecanismo de transición entre los estados atómicos es suficientemente eficaz, el sistema pasa rápidamente

* Si los dos núcleos de una molécula de hidrógeno tienen niomentos angulares paralelos, la molécula se denomina ortohidrógeno; si los momentos son antiparalelos, parahidrógeno. La relación de ortohidrógeno a parahidrógeno en el hidrógeno gaseoso debe tener un valor definido en el equilibrio. pero esta relación puede no alcanzarse en ciertas condiciones. La consiguiente imposibilidad de que el hidrógeno satisfaga algunas ecuaciones termodinámicas motivó la investigación de sus formas orto y para.

por todos los estados atómicos posibles en el curso de una observación macroscópica; tal sistema se halla en equilibrio. En cambio, en ciertas condiciones singulares, el mecanismo de la transición atómica puede ser inefectivo, y el sistema puede verse aprisionado en un pequeño subconjunto de estados atómicos atípicos. O. incluso aunque el sistema no esté completamente aprisionado, la velocidad de transición puede ser tan lenta que una medida macroscópica no proporcione el valor medio correspondiente a todos los estados atómicos posibles. En estos casos, el sistema no está en equilibrio. Es evidente, por supuesto, que tales situaciones tienen más probabilidad de presentarse en los sistemas sólidos que en los fluidos, debido a que la movilidad atómica comparativamente alta de los sistemas fluidos y la naturaleza aleatoria de las colisiones interatómicas se oponen fuertemente a cualquier restricción sobre las probabilidades de transición atómica.

En la realidad pocos sistemas se hallan en equilibrio absoluto y verdadero. sino que muchos se encuentran en *equilibrio metastable*. En el equilibrio absoluto todos los materiales radiactivos se habrían desintegrado por completo. todas las reacciones nucleares habrían llegado a su término, y el sistema guardaría poca semejanza con los sistemas terrestres. Estas reacciones, que requerirían tiempos de magnitud cósmica, se ignoran al decir que el sistema se halla en equilibrio metastable. Volvemos al criterio, aún a riesgo de formar un círculo vicioso, de que un sistema está *efectivamente* en equilibrio (esto es, en equilibrio metastable) si sus propiedades son compatibles con la teoría termodinámica.

1.5 Paredes y ligaduras

La descripción de un sistema termodinámico requiere la especificación de las «paredes» que lo separan de los alrededores y que proporcionan sus condiciones de contorno. Es mediante manipulaciones de las paredes como se alteran los parámetros extensivos del sistema y se inician los procesos.

Los procesos iniciados manipulando las paredes están asociados generalmente con una redistribución de alguna cantidad entre diversos sistemas o entre diversas porciones de un mismo sistema. Una clasificación formal de las paredes termodinámicas puede basarse, según esto, en la propiedad de las paredes de permitir o impedir tales redistribuciones. Por ejemplo, consideremos dos sistemas contenidos en el interior de un cilindro rígido cerrado y separados por un pistón interno. Si la posición del pistón permanece fijada rígidamente, la pared impide la redistribución del volumen entre los dos sistemas, pero, si el pistón se deja libre, queda permitida tal redistribución. Puede decirse que el cilindro y el pistón rígidamente fijo constituyen una pared restrictiva con respecto al volumen, y que el cilindro y el pistón móvil constituyen una pared no restrictiva con respecto al volumen. En general, se dice que una pared que constriñe un parámetro extensivo de un sistema a un valor definido y particular es *restrictiva* con respecto a dicho parámetro, diciéndose en cambio que una pared que permite al parámetro variar libremente es *no restrictiva* con respecto al mismo.

Una pared que es impermeable a un componente químico particular es restrictiva con respecto al correspondiente número de moles, mientras que una membrana

permeable es no restrictiva con respecto al mismo. Las membranas semipermeables son restrictivas con respecto a determinados números de moles y no restrictivas con respecto a otros. Una pared provista de orificios es no restrictiva con respecto a todos los numeros de moles.

La existencia de paredes que son restrictivas con respecto a la energia está asociada con el problema, de mayor envergadura, de la susceptibilidad de medida de la energia, al cual dedicaremos ahora nuestra atención.

1.6 Mensurabilidad de la energia

Basándonos en consideraciones atómicas. hemos llegado a postular la existencia de una función energia macroscópica conservativa. Sin embargo, para que esta función energía pueda ser significativa en sentido práctico, hemos de estar seguros de que es macroscópicamente *controlable* y *medible*. Vamos a demostrar a continuación que efectivamente existen métodos prácticos de medida de la energia; y al hacerlo así, llegaremos también a una definición funcional y cuantitativa del calor.

Una característica esencial en nuestra demostración de la posibilidad de medida de la energía es el reconocimiento de la existencia de paredes que no permiten la transmisión de energia en forma de calor. Vamos a exponer brevemente una situación experimental simple que confirma que tales paredes existen.

Consideremos un sistema constituido por hielo y agua confinados en un recipiente. Sabemos que el hielo puede fundirse rápidamente agitando el sistema de modo enérgico. Al agitar el sistema le estamos transfiriendo evidentemente energía por medios mecánicos, por lo que podemos colegir que la fusión del hielo está asociada con un aporte de energia al sistema. Si dejamos ahora que el sistema repose sobre la mesa durante un día de verano, podremos observar que el hielo funde espontáneamente a pesar de que no se realiza sobre el sistema trabajo alguno. Por consiguiente, parece razonable admitir que la energia necesaria es transferida al sistema en forma de calor. Posteriormente, podemos observar que, al cambiar la calidad de las paredes que rodean al sistema desde la chapa metálica delgada al vidrio grueso, hasta llegar a la pared tipo vaso Dewar (constituida por dos láminas de vidrio plateado separadas por un espacio intermedio en el que se ha hecho el vacío), la velocidad de fusión del hielo se reduce progresivamente, Esta observación confirma indudablemente que las paredes de metal. de vidrio. y del vaso Dewar son progresivamente menos permeables al trasvase calorifico. El ingenio de los físicos experimentales ha logrado paredes que son capaces de reducir la velocidad de fusión del hielo a un valor insignificante, y tales paredes son, por consiguiente, aproximaciones excelentes a la idealización limite de una pared que sea realmente impermeable al trasvase calorifico.

Se ha adoptado el convenio de denominar *adiabática* a la pared impermeable al paso del calor, en tanto que aquélla que lo permite se conoce como *diatérmica* o *diatérmana*. Si una pared no permite el intercambio de trabajo ni de calor. es *restrictiva con respecto u la energía*. Un sistema confinado por una pared que es restrictiva con respecto a la energía, al volumen y a la totalidad de los numeros de moles se conoce como sistema *aislado*.

La existencia de estos varios tipos de paredes contesta afirmativamente a la primera de nuestras interrogantes respecto a la energía termodinámica. Es decir, estas paredes demuestran que la energía es macroscópicamente *controlable.* Puede ser confinada por paredes restrictivas e intercambiada mediante paredes diatérmicas. Si medimos en un momento dado la energia de un sistema, y si el sistema está confinado por paredes restrictivas con respecto a la energia, podremos estar seguros de conocer la energía del sistema en cualquier momento. Sin tales paredes, el concepto de una energía termodinámica macroscópica sería puramente especulativo.

Podemos pasar ahora a nuestra segunda interrogante: la de la *nzensurahilidad* de la energia. Más exactamente, lo que nos preocupa es la susceptibilidad de medida de las diferencias de energía, las únicas que tienen significado físico. Utilicemos de nuevo la existencia de las paredes adiabáticas y observaremos que, para un sistema simple confinado por una pared adiabática impermeable, el único tipo de transmisión de energia permitido es el trabajo. La teoria de la mecánica nos proporciona fórmulas cuantitativas para su medición. Si el trabajo se hace por compresión, desplazando un pistón en el interior de un cilindro, el trabajo es el producto de la fuerza por el desplazamiento; si el trabajo se realiza mediante agitación. es el producto del par de torsión por la rotación angular del eje del agitador. En cualquier caso, el trabajo está perfectamente definido y puede medirse a partir de la teoría de la mecánica. Llegamos a la conclusión de que podemos medir la diferencia de energía entre dos estados. *con la condición de que uno pueda alcanzarse a partir del otro por algún proceso mecánico mientras el sistema esta confinado por una pared impermeable adiahútica.*

La cuestión global de la controlabilidad y mensurabilidad de la energía puede establecerse sucintamente como sigue: *Existen paredes, denominadas adiabáticas, con la propiedad de que el trabajo realizado al hacer evolucionar un sistema adiabáticamente aislado entre dos estados dados está determinado totalmente por dichos estados, con independencia de todas las condiciones externas. El trabajo realizado es la diferencia de energía interna entre los dos estados.*

En la exposición subsiguiente determinaremos cuán severa es la limitación impuesta por la condición precedente sobre la elección de los dos estados. Sin embargo, por limitada que pueda ser nuestra elección de ambos estados, tenemos que admitir que, al menos para tales pares de estados, la diferencia de energía es susceptible de medición, y podernos considerar un ejemplo específico. Supongamos que tenemos un sistema compuesto por hielo y agua en un estado definido. Confinemos el sistema en un recinto con paredes rígidas adiabáticas e impermeables. A través de un pequeño orificio practicado en la pared haremos pasar un delgado eje con una hélice en el extremo interior y una manivela en el extremo exterior. Haciendo girar la manivela podemos realizar trabajo sobre el sistema. El trabajo realizado es igual a la rotación angular del eje multiplicada por el par de torsión viscoso. Después de hacer girar el eje durante un tiempo definido se deja que el sistema alcance un nuevo estado de equilibrio. en el que se observa que se ha fundido una determinada cantidad de hielo. La diferencia de energía entre los estados final e inicial es igual al trabajo que hemos realizado al hacer girar la manivela.

Examinemos ahora la posibilidad de encontrar un proceso mecánico que nos permita alcanzar un estado arbitrariamente especificado, a partir de otro estado, también arbitrario. manteniendo durante el proceso el sistema ligado por paredes adiabáticas e impermeables. Para determinar la existencia de tales procesos, tendremos que recurrir a la observación experimental, y es aquí donde son aplicables los famosos experimentos clásicos de Joule. Su trabajo puede interpretarse como la demostración de que, *para un sistema confinado por una pared adiabática impermeable, dos estados de equilibrio cualesquiera, con el mismo conjunto de números de moles* $N_1, N_2, \ldots, N_r$, *pueden conectarse por algún proceso mecánico factible.* Joule descubrió que si se especifican dos estados (por ejemplo. A y B), puede *no* ser posible encontrar un proceso mecánico (compatible con una pared adiabática impermeable) que lleve el sistema *desde A hasta B,* pero siempre es posible encontrar *o bien* un proceso que lleve el sistema de A a B *o bien* un proceso que lleve el sistema de B a A. Es decir. que para cualquier pareja de estados A y B con números de moles iguales, existe el proceso mecánico adiabático $A \rightarrow B$ o el $B \rightarrow A$. Para nuestros fines, cualquiera de estos dos procesos es igualmente satisfactorio. Estos experimentos demuestran, por consiguiente, que *los métodos de la mecánica nos permiten medir la diferencia de energía entre dos estados cualesquiera con igual número de moles.*

La observación realizada por Joule de que solamente puede existir uno de los procesos $A \rightarrow B$ o $B \rightarrow A$ tiene un profundo significado. Esta asimetría de dos estados dados está asociada con el concepto de *irrecersibilidad,* por el que nos interesaremos más adelante.

La única limitación que queda en cuanto a la susceptibilidad de medida de la diferencia de energía entre dos estados cualesquiera es el requisito de que los estados han de tener igual número de moles. Esta restricción se elimina fácilmente por la observación siguiente. Consideremos dos subsistemas simples separados por una pared impermeable, y supongamos que se conoce la energia de cada subsistema (con relación a estados de referencia apropiados, por supuesto). Si se retira la pared impermeable, los subsistemas se mezclarán entre si, pero la energía total del sistema compuesto permanecerá constante. Por consiguiente, la energía del sistema mixto final se conoce por ser la suma de las energías de los subsistemas originales. Esta técnica nos permite relacionar las energías de estados con numeros de moles diferentes.

En resumen, hemos visto que *enzpleando paredes adiabáticas y midiendo únicamente el trabajo mecánico, puede medirse la energía de cualquier sistema termodinámico respecto a un estado de referencia apropiado.*

1.7 Definición cuantitativa del calor: unidades

El hecho de que la diferencia de energía entre dos estados cualesquiera sea susceptible de ser medida nos proporciona directamente una definición cuantitativa del calor. A saber, *el aporte de calor a un sistema en cualquier proceso (para números de moles constantes) es simplemente la diferencia de energía interna entre los estados final e inicial menos el trabajo realizado en dicho proceso.*

Consideremos algún proceso especificado que lleve un sistema desde el estado inicial *A* al estado final B. Deseamos conocer la cantidad de energía transferida al sistema en forma de trabajo y la cantidad transferida en forma de calor en dicho proceso particular. El trabajo se mide fácilmente por los métodos de la mecánica. Además, la diferencia de energía total $U_B - U_A$ puede medirse por los procedimientos indicados en la sección 1.6. Restando el trabajo de la diferencia de energia total se obtiene el calor intercambiado en el proceso especificado.

Debe observarse que la cantidad de trabajo asociada con diferentes procesos puede ser distinta, aun cuando cada uno de los procesos se inicie en el mismo estado *A* y termine en el mismo estado B. De modo análogo, el calor intercambiado puede ser diferente para cada uno de los procesos. No obstante, la suma del trabajo y el calor puestos en juego es exactamente igual a la diferencia de energia total $U_B - U_A$, y es la misma para todos y cada uno de los procesos. Al hacer referencia al intercambio de energía total, por consiguiente, necesitamos especificar únicamente los estados inicial y final, pero al referirnos a los intercambios de calor o de trabajo aisladamente tenemos que especificar en detalle el proceso considerado.

Limitando nuestra atención a sistemas termodinámicos simples, el trabajo cuasiestático está asociado a un cambio de volumen y viene dado cuantitativamente por

$$\text{đ}W_M = -P\,dV \qquad (1.1)$$

donde *P* es la presión. Al recordar esta ecuación de la mecánica, debemos insistir en que la ecuación se aplica únicamente a *procesos cuasiestáticos*. Una definición precisa de los procesos cuasiestáticos se da en la sección 4.1, pero ahora indicaremos someramente la idea cualitativa esencial de tales procesos. Supongamos que estamos considerando, como sistema particular, un gas encerrado en un cilindro provisto de un pistón móvil. Si el pistón se impulsa hacia dentro con rapidez, el gas situado inmediatamente detrás del pistón adquiere energia cinética y provoca un movimiento turbulento, con lo que la presión no estará bien definida. En tal caso, el trabajo realizado sobre el sistema no será cuasiestático, y no vendrá dado por la ecuación 1.1. En cambio, si el pistón se impulsa hacia dentro de un modo infinitamente lento (cuasiestáticamente), el sistema se encuentra en todo momento en un estado de equilibrio estático, y entonces es aplicable la ecuación 1.1. La «lentitud infinita)) del proceso es, de un modo general, la característica esencial de un proceso cuasiestático; con todo, hacemos nuevamente referencia a la sección 4.1 para una exposición más precisa.

Una segunda característica digna de mención de la ecuación 1.1 es el convenio de signos adoptados. El trabajo se considera positivo si hace que la energía del sistema aumente. Si se reduce el volumen del sistema, se realiza trabajo sobre el mismo, aumentando su energía; de aquí el signo negativo en la ecuación 1.1.

A partir de la expresión cuantitativa $\text{đ}W_M = -P\,dV$ para el trabajo cuasiestático, podemos dar una expresión cuantitativa para el calor intercambiado. En un proceso cuasiestático infinitesimal con números de moles constantes, el *calor cuasiestático* $\text{đ}Q$ viene definido por la ecuación

$$\text{đ}Q = dU - \text{đ}W_M \qquad \text{para números de moles constantes} \qquad (1.2)$$

o, lo que es lo mismo,

$$\text{đ}Q = dU + P\,dV \qquad \text{para números de moles constantes} \qquad (1.3)$$

Se observará que empleamos los términos ***calor*** e *intercambio calorífico* indistintamente. El calor, como el trabajo, es solamente una forma de *transmisión* de energía. Una vez que se transmite energía a un sistema, bien sea en forma de calor o de trabajo, no puede diferenciarse de la energía que pudiera haberse transmitido de cualquier modo diferente. Así, aunque $\text{đ}Q$ y $\text{đ}W_M$ se suman para dar dU, no existen cantidades W_M ni Q que tengan significado por separado. La cantidad infinitesimal $\text{đ}W_M$ ***no*** es la diferencial de una cierta función hipotética W_M, y para evitar esta interpretación marcamos con una raya el símbolo ***d***. Esto es cierto también para la cantidad $\text{đ}Q$. Matemáticamente, los infinitésimos $\text{đ}W_M$ y $\text{đ}Q$ se denominan ***diferenciales no exactas.***

Los conceptos de calor, trabajo y energía pueden esclarecerse por medio de una sencilla analogía. Cierta persona es propietaria de un pequeño estanque, alimentado por un canal y desaguado por otro. El estanque recibe también agua de las lluvias ocasionales y la pierde por evaporación. la cual podemos considerar como «lluvia negativa)). En la analogía que deseamos establecer, el estanque es nuestro sistema, el agua contenida en él es la energía interna, el agua aportada por los canales es el trabajo, y el agua transmitida en forma de lluvia es el calor.

Lo primero que se observa es que el examen del estanque no nos puede indicar en ningún momento qué parte del agua contenida en él procede de los canales y qué parte llegó en forma de lluvia. El término lluvia hace referencia únicamente a un método de ***transferencia*** de agua.

Supongamos que el propietario del estanque quiere medir la cantidad de agua contenida en él. Puede adquirir medidores de caudal para introducirlos en los canales, y con ellos medir la cantidad de agua que entra y sale en el estanque en forma de corriente. Pero no puede adquirir un medidor de lluvia. Sin embargo, puede extender una lona alquitranada sobre el estanque, protegiéndolo así con una pared impermeable a la lluvia (una ***pared*** *adiabática*). Nuestro propietario, en consecuencia, clava un poste vertical en el estanque, lo cubre con la lona alquitranada, e inserta sus medidores de caudal en los canales. Represando una corriente y luego la otra, el propietario del estanque puede variar el nivel del mismo a voluntad, y consultando sus medidores de caudal puede relacionar el nivel del estanque, en forma de lectura en su poste vertical, con el contenido total de agua (U). Así, realizando procesos sobre el sistema confinado por una pared adiabática, puede medir el contenido total de agua para cualquier estado del estanque.

Nuestro servicial propietario retira ahora la lona alquitranada a fin de permitir que tanto el agua de los canales como la de lluvia entren y salgan del estanque. Se le pide entonces que determine la cantidad de lluvia que entra en el estanque durante un día determinado. El hombre procede simplemente: lee la diferencia de contenido de agua en el poste vertical, y de ésta substrae el aporte neto efectuado por los canales, registrado por sus medidores de caudal. La diferencia es una medida cuantitativa de la lluvia. La analogía estricta de cada uno de estos procedimientos con sus contrapartidas termodinámicas es evidente.

Puesto que el trabajo y el calor se refieren a modos particulares de transmisión de energía, ambos se miden en unidades de energia. En el sistema CGS la unidad de energía, y por tanto de trabajo y calor, es el ergio. En el Sistema Internacional

Tabla 1.1 Unidades de energía y factores de conversión

		Ergios	Julios (absolutos)	Calorias (mediar)	Bru	Atmósferas-litro	Libras-pie	Watios-hora	Caballos-hora
[illegible]	=	1	$10^{-[illegible]}$	2,389 $\times 10^{[illegible]}$	9,480 $\times 10^{-11}$	9,869 $\times 10^{-10}$	7,376 $\times 10^{-8}$	2,778 $\times 10^{-11}$	3,724 $\times 10^{-14}$
[illegible] absoluto)	=	10^7	1	0,2389	9,480 $\times 10^{-4}$	0,009869	0,7376	2,778 $\times 10^{-4}$	3,724 $\times 10^{[illegible]}$
[illegible] media)	=	4,186 $\times 10^7$	4,186	1	0,003968	0,04131	3,087	0,001163	1,559 $\times 10^{-6}$
[illegible] térmica británica (Btu)	=	1,055 $\times 10^{10}$	1055	252,0	1	10,41	778,0	0,2930	3,929 $\times 10^{-4}$
[illegible] fera-litro	=	1,013 $\times 10^9$	101,3	24,21	0,09607	1	74,73	0,02815	3,775 $\times 10^{-5}$
[illegible] pie	=	1,356 $\times 10^7$	1,356	0,3239	0,001285	0,01338	1	3,766 $\times 10^{-4}$	5,050 $\times 10^{-[illegible]}$
[illegible] -hora	=	3,600 $\times 10^{10}$	3600	860,0	3,413	35,53	2655	1	0,001341
[illegible] allo-hora	=	2,686 $\times 10^{13}$	2,686 $\times 10^6$	0,6413 $\times 10^{[illegible]}$	0,2545 $\times 10^4$	2,649 $\times 10^{[illegible]}$	1,980 $\times 10^{[illegible]}$	0,7457 $\times 10^4$	1

la unidad de energía es el julio, ó 10^7 ergios. Una unidad práctica de energía es la caloría, ó 4,1858 julios. Históricamente, la caloría fue introducida para medir el intercambio calorífico antes de que estuviese clara la relación entre calor y trabajo, y todavía persiste la tendencia a usar la caloría para el calor y el julio para el trabajo. Desde nuestro punto de vista, sin embargo, la caloría y el julio son simplemente unidades opcionales de energía, a emplear según convenga, con independencia de si el intercambio de energía tiene lugar en forma de calor. de trabajo o de cualquier combinación inseparable de ambos. Otras unidades comunes de energía son la unidad térmica británica *(British thermal unit*, Btu), la atmósfera-litro, el pie-libra (*foot-pound*) y el vatio-hora. Cuando se requiere una precisión elevada, debe tenerse en cuenta que existen varias definiciones de la caloría ligeramente diferentes: la *caloría media*, la *caloría* a 15'- *y* la *caloría* IST (o caloría de las tablas de vapor internacionales). Existen también dos definiciones del julio: el *julio absoluto* y el *julio iniernacional.* Sin detallar el desarrollo tortuoso y complejo de los patrones y sus definiciones ni las laboriosas medidas experimentales de los factores de conversión entre las distintas unidades, damos una lista parcial de unidades de energía en la tabla 1.1.

Problemas—Sección 1.7

1.7-1. Un cilindro provisto de un pistón contiene un gas a una presión *P*. La sección transversal del pistón es 10 cm^2. El pistón se desplaza hacia el interior 1 mm. El trabajo requerido para desplazar el pistón es 0,035 cal. Hállese la presión *P* en atmósferas.

1.7-2. ¿Cuál es el precio de la energía requerida para elevar una tonelada de material a lo alto del Empire State Building (381 m de altura) si la energía se compra a la compañía de electricidad al precio de 3,63 Pta/kwh?

1.7-3. Un sistema dado es tal que un cambio adiabático cuasiestático en el volumen para números de moles constantes da lugar a un cambio en la presión de acuerdo con la ecuación

$$P = \text{constante } V^{-5/3}$$

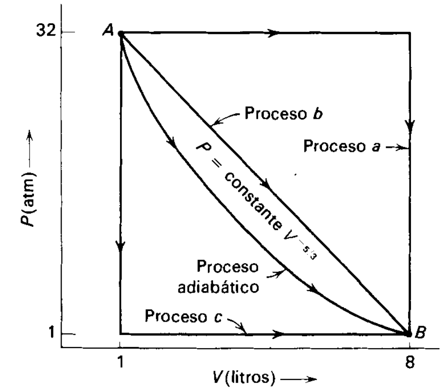
Hállese el trabajo cuasiestático realizado sobre el sistema y el calor neto aportado al mismo en cada uno de los tres procesos que se indican en la figura. Cada proceso se inicia en el estado A, con una presión de 32 atm y un volumen de 1 litro, y todos ellos terminan en el estado B, con una presión de 1 atm y un volumen de 8 litros.

Proceso a: El sistema se expande desde su volumen inicial al final, aportándosele calor para mantener la presión constante. Se mantiene luego constante el volumen y se extrae calor para reducir la presión a 1 atm.

Proceso b: Se aumenta el volumen y se aporta calor para hacer que la presión disminuya linealmente con el volumen.

Proceso c: Se invierte el orden de las dos etapas del proceso *a*.

Respuesta para el proceso a: $W = -224$ atm-l
$Q = 188$ atm-l



1.7-4. Se instala una pequeña rueda de paletas en el sistema del problema 1.7-3. Su eje se pasa a través de la pared del sistema y se impulsa a 240 rps mediante un motor externo. El par de torsión viscoso en la rueda de paletas es entonces 10^4 dina-cm. Si se deja que el

motor realice así trabajo sobre el sistema mientras el volumen se mantiene constante y el sistema permanece aislado adiabáticamente, se encuentra que la presión aumenta a un ritmo dado por

$$\frac{dP}{dt} = \frac{2}{3V} T\omega$$

donde T es el par de torsión viscoso y ω es la velocidad angular de la rueda de paletas.

Utilizando el proceso anterior y el proceso de expansión adiabática descrito en el problema 1.7-3, hállese la energía interna de cualquier estado de equilibrio con presión P y volumen V arbitrarios. Tómese el estado A (P = 32 atm, V = 1 litro) como estado de referencia.

¿Cuáles son las cantidades de calor puestas en juego en cada etapa separada del proceso a en el problema 1.7-3? ¿Y en cada etapa del proceso c?

Respuesta: Cantidad de calor en la primera etapa del proceso a = 560 atm-l.

1.7-5. Se ha encontrado que 2 moles de un sistema particular de un solo componente presentan una dependencia de su energía interna U respecto a su presión y su volumen dada por

$$U = APV^2 \qquad (\text{para } N = 2)$$

donde A = 10 cm^{-3}. Compruébese que al duplicar el sistema se duplica el volumen, la energía y el número de moles, pero la presión permanece inalterada; escríbase la dependencia completa de U respecto a P, V y N para un número de moles arbitrario.

Respuesta: $U = BPV^2/N$, $\quad B = 20$ cm^{-3}.

1.7-6. Aceptando que el sistema de los problemas 1.7-3 y 1.7-4 es de un solo componente, demuéstrese que la dependencia funcional completa de U respecto a P, V y N es, de hecho, independiente de N.

1.7-7. Un sistema particular de un solo componente constituido por 1 mol presenta líneas adiabáticas de la forma $PV^{5/3}$ = constante. El sistema está provisto de un agitador, como en el problema 1.7-4. Cuando el agitador realiza determinada cantidad de trabajo, $đW$, el incremento de presion dP (a volumen constante) está dado por

$$đW = (\tfrac{3}{2} V + V^{5/3})\, dP$$

Encuéntrese la energía interna en función de P, V y N.

1.7-8. Demuéstrese que si un sistema de un solo componente es tal que PV^k es constante en un proceso adiabático (siendo k una constante positiva), la energía es

$$U = \frac{1}{k-1} PV + Nf(PV^k/N^k)$$

donde f es una función arbitraria.

Sugerencia: demuéstrese primero que $U - \frac{1}{k-1} PV$ es constante en toda adiabática.

1.8 El problema basico de la termodinámica

A la luz de las definiciones y consideraciones de las secciones que anteceden podemos formular ahora el problema basico de la termodinámica. Encontraremos que la mera exposición del problema sugiere los postulados que permiten su solución.

Supongamos que dos sistemas simples están contenidos en el interior de un cilindro cerrado, separados uno del otro por un pistón interno. Supóngase que el pistón y las paredes del cilindro son rígidos, impermeables a la materia y adiabáticos, y que la posición del pistón está fijada firmemente. Ambos sistemas están aislados. Si dejamos ahora el pistón en libertad, éste se moverá, en general, en busca de alguna nueva posición. Análogamente, si se elimina el revestimiento adiabático del pistón de tal forma que pueda fluir el calor entre los dos sistemas, se producirá una redistribución de energía entre ambos. Y asimismo, si se practican orificios en el pistón, se producirá una redistribución de materia (y también de

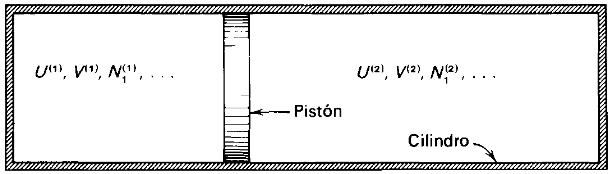


Figura 1.

energía) entre los dos sistemas. Así, la eliminación de una ligadura da como resultado en cada caso el comienzo de algún proceso espontáneo, y cuando los sistemas se estabilizan finalmente en nuevos estados de equilibrio, lo hacen con nuevos valores de los parámetros $U^{(1)}$, $V^{(1)}$, $N_1^{(1)}, \ldots$ y $U^{(2)}$, $V^{(2)}$, $N_1^{(2)}, \ldots$. El problema básico de la termodinámica es el cálculo de los valores de equilibrio de estos parámetros.

Antes de formular el postulado que proporciona los medios de resolución de este problema, volveremos a plantear la cuestión de una forma algo más general sin hacer referencia a dispositivos especiales tales como cilindros y pistones.

Dados dos o más sistemas simples, puede considerarse que los mismos constituyen un solo sistema *compuesto.* El sistema compuesto se denomina aislado si está rodeado por una pared que es restrictiva respecto a la energía total, al volumen total, y al número de moles totales de todos y cada uno de los componentes del sistema compuesto. Los sistemas simples individuales contenidos en un sistema compuesto aislado no necesitan ser sistemas aislados a su vez. Así, en el ejemplo particular a que se ha hecho referencia, el sistema compuesto está aislado aún cuando el pistón interno posea libertad de movimiento o tenga orificios. Las ligaduras que impiden el intercambio de energía, de volumen o de materia entre los sistemas simples que constituyen el sistema compuesto se conocen como ligaduras *internas.* Si un sistema compuesto aislado está en equilibrio respecto a ciertas ligaduras internas y se eliminan algunas de ellas, el sistema desembocará, con el

tiempo, en un nuevo estado de equilibrio. Es decir, que ciertos procesos que anteriormente no estaban permitidos pueden tener lugar o, en la terminología de la mecánica, se convierten en procesos *virtuales. Elproblema básico de la termodinámica es la determinación del estado de equilibrio final que se alcanza después de eliminar las ligaduras internas de un sistema compuesto aislado.*

1.9 Postulados de entropía máxima

La inducción, a partir de observaciones experimentales, del principio fundamental, que proporciona la solución de nuestro problema básico, no es inmediata en absoluto. La sinuosidad lógica del método histórico rivaliza con la sutileza del elegante método estadístico-cuántico moderno. En lugar de intentar obtener la solución induciéndola a partir de observaciones experimentales o deduciéndola a partir de la teoría estadístico-cuántica, nos limitaremos simplemente a adoptarla como un postulado, haciéndola depender de una justificación a posteriori mejor que de una a priori. Pero incluso por este método veremos que nuestro postulado no carece de justificación; aparece como la suposición más natural y razonable que pudiéramos hacer. Es decir, los postulados que adoptamos ahora proporcionan *la solución formal más simple que puede concebirse* para nuestro problema básico. Sobre esta sola base el problema podría haberse resuelto; tratar de postular la solución formal más simple de un problema es un modo convencional y frecuentemente satisfactorio de proceder en física teórica.

¿Cuál es, entonces, el criterio más simple que razonablemente puede imaginarse para la determinación del estado de equilibrio final? Sobre la base de nuestra experiencia con muchas teorías físicas, cabría esperar que la forma más económica de expresar el criterio de equilibrio fuera en términos de un principio extremal. Esto es, que los valores de los parámetros extensivos en el estado de equilibrio final fueran simplemente aquéllos que maximizan* una cierta función. Y, llevando nuestro optimismo hasta el límite, podríamos esperar que esta función hipotética poseyera diversas propiedades matemáticas simples y particulares, destinadas a garantizar la sencillez de la teoría derivada. Desarrollaremos esta solución propuesta en una serie de postulados.

Postulado II. *Existe una función (denominada entropia S) de los parametros extensivos de cualquier sistema compuesto, dejinida para todos los estados de equilibrio y que tiene la propiedad siguiente: los valores que toman los parumetros extensinos, en ausencia de ligaduras internas, son aquéllos que maximizan la entropía respecto al conjunto de los estados de equilibrio ligados.*

Debe subrayarse que postulamos la existencia de la entropía únicamente para los estados de equilibrio, y que nuestro postulado no hace referencia alguna a los estados de no equilibrio. En ausencia de ligadura, el sistema se halla en libertad

* O bien minimizan la función. siendo esto puramente una cuestión de convenio en la elección del signo de la función, sin consecuencia alguna en la estructura lógica de la teoría.

de seleccionar uno cualquiera entre cierto número de estados, *cada uno de los cuales podría alcanzarse también en presencia de una ligadura adecuada.* La entropia de cada uno de estos estados de equilibrio ligados está definida, y la entropía es máxima en algún estado particular del conjunto. En ausencia de ligaduras, es este estado de entropía máxima el que resulta seleccionado por el sistema.

En el caso de dos sistemas separados por una pared diatérmica, podemos estar interesados en predecir de qué manera se distribuye la energía total U entre ambos sistemas. Consideremos entonces el sistema compuesto, con la pared diatérmica interna reemplazada por una pared adiabática y con valores particulares de $U^{(1)}$ y $U^{(2)}$ (compatibles, por supuesto. con la restricción de que $U^{(1)} + U^{(2)} = U$). Para cada uno de tales estados de equilibrio ligados existe una entropia del sistema compuesto, y para ciertos valores particulares de U''' y $U^{(2)}$ esta entropía es máxima. Estos son, por tanto, los valores de $U^{(1)}$ y $U^{(2)}$ que se obtienen en presencia de la pared diatérmica, o en ausencia de la ligadura adiabática.

Todos los problemas de la termodinámica son esencialmente equivalentes al problema básico que enunciamos en la sección 1.8. Pero el problema básico puede resolverse completamente con ayuda del principio extremal si se conoce la entropia del sistema en función de los parámetros extensivos. La relación que da la entropía como función de los parámetros extensivos se denomina *relación fundamental.* Por tanto, *si se conoce la relación fundamental de un sistema particular, ruda la información termodinámica imaginable concerniente al sistema puede deducirse a partir de ella.*

Nunca se insistirá lo suficiente en la importancia de la afirmación que antecede. La información contenida en la relación fundamental es completa: es equivalente a todos los datos numéricos concebibles, a todos los gráficos y a todos los tipos imaginables de descripciones de propiedades termodinámicas. Si se conoce la relación fundamental de un sistema, no queda un solo atributo termodinámico que no esté determinado completa y precisamente.

Postulado III. *La entropía de un sistema compuesto es aditiva respecto a la de los subsistemas constituyentes. La entropía es continua y diferenciable, y es una función monótonamente creciente de la energía.*

De esto se siguen inmediatamente varias consecuencias matemáticas. La propiedad de aditividad establece que la entropía S del sistema com uesto es simplemente la suma de las entropías S'''' de los subsistemas constituyentes:

$$S = \sum_{\alpha} S^{(\alpha)} \tag{1.4}$$

La entropía de cada subsistema es función exclusivamente de los parámetros extensivos del subsistema considerado:

$$S^{(\alpha)} = S^{(\alpha)}(U^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, N_1^{(\alpha)}, \ldots, N_r^{(\alpha)}) \tag{1.5}$$

La propiedad de aditividad, cuando se aplica a subsistemas conceptualmente distintos (más bien. de hecho, que físicamente diferentes) requiere la propiedad

siguiente: *la entropía de un sistema simple es una función homogénea de primer orden de los parametros extensivos.* Esto es, si todos los parámetros extensivos de un sistema se multiplican por una constante λ, la entropía viene multiplicada por esta misma constante. O sea, omitiendo el supraíndice (α),

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N_1, \ldots, \lambda N_r) = \lambda S(U, V, N_1, \ldots, N_r) \tag{1.6}$$

La propiedad monotónica postulada implica que la *derivada parcial* $(\partial S/\partial U)_{V, N_1, \ldots, N_r}$ es una cantidad positiva:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N_1, \ldots, N_r} > 0 \tag{1.7}$$

Al desarrollar la teoría en las secciones siguientes, veremos que el recíproco de esta derivada parcial se toma como definición de la temperatura. con lo que se postula que la temperatura no puede ser negativa*.

La continuidad, la diferenciabilidad y la propiedad monotónica implican que la función entropía puede invertirse con respecto a la energía y que *la energía es una función uniforme, continua y diferenciable de* $S, V, N_1, \ldots, N_r$. De la función

$$S = S(U, V, N_1, \ldots, N_r) \tag{1.8}$$

puede obtenerse unívocamente U en la forma

$$U = U(S, V, N_1, \ldots, N_r) \tag{1.9}$$

Las ecuaciones 1.8 y 1.9 son formas alternativas de la relación fundamental, y cada una de ellas contiene *toda* la información termodinámica acerca del sistema.

Notemos que el carácter extensivo de la entropía nos permite deducir las propiedades de un sistema de N moles a partir de las propiedades de un sistema de un mol. La ecuación fundamental está sujeta a la identidad

$$S(U, V, N_1, N_2, \ldots, N_r) = NS(U/N, V/N, N_1/N, \ldots, N_r/N) \tag{1.10}$$

en la que hemos hecho el factor de escala λ igual a $1/N \equiv 1/\sum_k N_k$. En particular, para un sistema simple de un solo componente,

$$S(U, V, N) = NS(U/N, V/N, 1) \tag{1.11}$$

Pero U/N es la energía por mol, la cual designaremos por u

$$u \equiv U/N \tag{1.12}$$

* La posibilidad de valores negativos de esta derivada (es decir, de temperaturas negativas) ha sido considerada por N.F. Ramsey. *Phys. Rev.* **103,** 20 (1956). Tales estados pueden producirse y mantenerse durante periodos de tiempo breves en ciertos sistemas excepcionales. Admitir su existencia requiere postulados más sutiles y abstractos. y en aras de la simplicidad excluimos la consideración de estos estados muy especializados.

Asimismo, V/N es el volumen por mol, que representaremos por v:

$$v \equiv V/N \tag{1.13}$$

Luego $S(U/N, V/N, 1) \equiv S(u, v, 1)$ es la entropia de un sistema constituido por un solo mol, que designaremos por $s(u, v)$:

$$s(u, v) \equiv S(u, v, 1) \tag{1.14}$$

La ecuación 1.11 se convierte ahora en

$$S(U, V, N) = Ns(u, v) \tag{1.15}$$

Postulado *IV. La entropía de cualquier sistema se anula en el estado para el cual*

$$(\partial U/\partial S)_{V, N_1, \ldots, N_r} = 0 \quad \textit{(es decir. en el cero de temperatura)}$$

Este postulado es una ampliación, debida a Planck. del denominado *postulado de Nernst o tercer principio de la termodinámica.* Históricamente, fue el ultimo de los postulados en desarrollarse, siendo inconsistente con la mecánica estadística clásica y necesitando el establecimiento previo de la estadística cuántica para ser valorado adecuadamente. La mayor parte de la termodinámica no requiere la utilización de este postulado, y no haremos más referencia a él hasta el capítulo décimo. No obstante. hemos preferido enunciarlo en este punto para completar los postulados básicos.

Los postulados que anteceden constituyen las bases lógicas de nuestro desarrollo de la termodinámica. **A** la luz de estos postulados puede ser conveniente reiterar brevemente el método de resolución del problema termodinámico clásico, que formulamos anteriormente en la sección 1.8. Consideremos un sistema compuesto y supongamos conocida, en principio. la ecuación fundamental de todos y cada uno de los sistemas constituyentes. Estas ecuaciones fundamentales determinan las entropías individuales de los subsistemas cuando se hallan en equilibrio. Si el sistema compuesto total se encuentra en un estado ligado de equilibrio, con valores particulares de los parámetros extensivos de cada sistema constituyente, la entropia total se obtiene por suma de las entropías individuales. Esta entropia total es conocida en función de los diversos parámetros extensivos de los subsistemas. Por diferenciación directa podemos calcular los valores extremos de la función entropía total, y luego, basándonos en el signo de la segunda derivada, podremos clasificar estos valores extremos como mínimos, máximos o como inflexiones horizontales. En una terminología física apropiada, hallaremos primero los *estados de equilibrio* y posteriormente podremos clasificarlos sobre la base de su *estabilidad.* Debe observarse que al adoptar esta terminología convencional ampliamos nuestra definición previa del equilibrio; lo que denominábamos anteriormente equilibrio pasa a denominarse ahora *equilibrio estable,* mientras que los nuevos estados de *equilibrio inestable* se definen en términos de los valores extremos que son distintos de los máximos.

Es quizás apropiado en este punto reconocer que, si bien todas las aplicaciones de la termodinámica son equivalentes en principio al procedimiento reseñado, existen otros procedimientos alternativos que resultan más convenientes en muchos casos. Estos procedimientos alternativos se desarrollan en capítulos posteriores. Así, demostraremos que en condiciones apropiadas puede minimizarse la energía $U(S, V, N_1, \ldots)$, en lugar de maximizarse la entropía $S(U, V, N_1, \ldots)$. El que estos dos procedimientos determinen el mismo estado final es análogo al hecho de que una circunferencia puede caracterizarse como «curva cerrada de perímetro mínimo para un área dada» o como «curva cerrada de área máxima para un perímetro dado». En capítulos posteriores introduciremos también varias funciones nuevas, cuya condición de mínimo resulta equivalente desde el punto de vista lógico a minimizar la energía o a maximizar la entropia.

La inversión de la ecuación fundamental y la exposición alternativa del principio extremal básico en términos de un minimo de energía en lugar de un máximo de entropia, sugiere otro punto de vista desde el cual puede parecer razonable el postulado extremal. En las teorías de electricidad y mecánica, ignorando los efectos térmicos, la energía es una función de diversos parámetros mecánicos, y la condición de equilibrio es que la energía sea mínima. Así, un cono permanece estable cuando descansa sobre su generatriz, no cuando está apoyado en su vértice, porque la primera posición tiene menos energía. Si es preciso incluir efectos térmicos. la energía deja de ser función simplemente de los parámetros mecánicos. De acuerdo con la ecuación fundamental invertida, en cambio, la energia es función de los parámetros mecánicos y de un parámetro adicional (la entropía). Por la introducción de este parámetro adicional, la forma del principio de energía mínima se extiende al dominio de los efectos térmicos tanto como a los fenómenos mecánicos puros. De este modo llegamos a una especie de principio de correspondencia entre la termodinámica y la mecánica —por el cual el principio de equilibrio termodinámico se reduce al principio del equilibrio mecánico cuando pueden despreciarse los efectos térmicos.

Veremos que la condición matemática para que un máximo de $S(U, V, N_1, \ldots)$ implique un mínimo de $U(S, V, N_1, \ldots)$ es que la derivada $(\partial S/\partial U)_{V, N_1, \ldots}$ sea positiva. El motivo para la introducción de esta condición en el postulado III puede comprenderse teniendo en cuenta nuestro deseo de asegurar que el principio de entropía máxima llegara a convertirse en un principio de energia mínima al invertir la ecuación fundamental.

Es conveniente dirigir aquí la atención del lector al apéndice B, en el que se da a la entropía una interpretación atomística en términos de conceptos de la mecánica estadística. Nuestras consideraciones ulteriores no dependen en modo alguno de la información contenida en el apéndice. Sin embargo, el lector que esté interesado en la interrogante «¿Qué es en realidad la entropía?» puede satisfacer su curiosidad consultando ahora el apéndice B.

Problemas—Sección 1.9

1.9-1. Las diez ecuaciones siguientes pretenden ser ecuaciones fundamentales de diversos sistemas termodinámicos. Sin embargo. cinco de ellas son incompatibles con uno

o más de los postulados II, III y IV, y por consiguiente no son físicamente aceptables. Indíquense las cinco que no son permisibles físicamente y el postulado violado por cada una de ellas.

Las cantidades v_0, θ y R son constantes positivas. y en todos los casos en que aparecen exponentes fraccionarios únicamente debe tomarse la raiz real positiva.

(*a*) $S = \left(\frac{R^2}{v_0\theta}\right)^{1/3}[NVU]^{1/3}$

(*b*) $S = \left(\frac{R}{\theta^2}\right)^{1/3}\left[\frac{NU}{V}\right]^{2/3}$

(*c*) $S = \left(\frac{R}{\theta}\right)^{1/2}\left[NU - \frac{R\theta V^2}{v_0^2}\right]^{1/2}$

(*d*) $S = \left(\frac{R^2\theta}{v_0^3}\right) V^3/NU$

(*e*) $S = \left(\frac{R^3}{v_0\theta^2}\right)^{1/5}[N^2VU^2]^{1/5}$

(*f*) $S = NR\ln(UV/N^2R\theta v_0)$

(*g*) $S = \left(\frac{R}{\theta}\right)^{1/2}[NU]^{1/2}\exp(-V^2/2N^2v_0^2)$

(*h*) $S = \left(\frac{R}{\theta}\right)^{1/2}[NU]^{1/2}\exp\left(-\frac{UV}{NR\theta v_0}\right)$

(*i*) $U = \left(\frac{v_0\theta}{R}\right)\frac{S^2}{V}\exp(S/NR)$

(*j*) $U = \left(\frac{R\theta}{v_0}\right)NV\left(1 + \frac{S}{NR}\right)\exp(-S/NR)$

1.9-2. Para cada una de las cinco ecuaciones fundamentales físicamente aceptables del problema 1.9-1, encuéntrese U en función de S, V y N.

1.9-3. La ecuación fundamental del sistema A es

$$S_A = \left(\frac{R^2}{v_0\theta}\right)^{1/3}[N_A V_A U_A]^{1/3}$$

y la del sistema B es

$$S_B = \left(\frac{R^2}{v_0\theta}\right)^{1/3}[N_B V_B U_B]^{1/3}$$

¿Cuál es la ecuación fundamental del sistema compuesto A + B?

1.9-4. Supóngase que la pared interna entre los subsistemas *A* y B del problema 1.9-3 es restrictiva con respecto al volumen y al número de moles. pero no con respecto a la energia; es decir. es rígida, impermeable y diatérmica. Supóngase también que el sistema *A* tiene un volumen de 9 cm^3 y un número de moles igual a 3. El sistema B tiene un volumen de 4 cm^3 y un número de moles igual a 2. La energia total del sistema compuesto es 20 cal. Represéntese la entropía en función de la fracción $U_A/(U_A + U_B)$ de la energia del subsistema *A*. Cuando el sistema ha alcanzado el equilibrio, ¿cuáles son las energías internas de cada uno de los subsistemas individuales?

2

Condiciones de equilibrio

2.1 Parámetros intensivos

En virtud de nuestro interés en los procesos y en los cambios asociados de los parámetros extensivos, podemos adelantar que estamos interesados en la forma diferencial de la ecuación fundamental. Escribiendo la ecuación fundamental en la forma

$$U = U(S, V, N_1, N_2, \ldots, N_r) \tag{2.1}$$

calculamos la diferencial primera:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_1, \ldots, N_r} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_1, \ldots, N_r} dV + \sum_{j=1}^{r} \left(\frac{\partial U}{\partial N_j}\right)_{S, V, \ldots, N_k} dN_j \tag{2.2}$$

Las diversas derivadas parciales que aparecen en la ecuación precedente se presentan con tal frecuencia que es conveniente introducir símbolos especiales para ellas. Reciben el nombre de*parámetros intensivos*, y se acostumbra usar la notación siguiente:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_1, \ldots, N_r} \equiv T, \quad \textit{temperatura} \tag{2.3}$$

$$-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_1, \ldots, N_r} \equiv P, \quad \textit{presión} \tag{2.4}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N_j}\right)_{S, V, \ldots, N_k} \equiv \mu_j, \quad \text{potencial } \textit{electroquímico} \text{ del componente de orden } j \tag{2.5}$$

Con esta notacion, la ecuación *2.2* se convierte en

$$dU = T\,dS - P\,dV + \mu_1\,dN_1 + \cdots + \mu_r\,dN_r \tag{2.6}$$

Pronto se demostrará que la definición formal de temperatura está de acuerdo con nuestro concepto intuitivo basado en las nociones fisiológicas de «caliente» y «frio». Sin duda, nos resistiríamos a adoptar una definición de temperatura que estuviese en contradicción con conceptos tan sólidamente enraizados. aunque cualitativos. Por el momento, sin embargo, introduciremos simplemente el concepto de temperatura por la definición formal (2.3).

De modo análogo, podremos corroborar pronto que la presión definida por la ecuación 2.4 está de acuerdo en todos sus aspectos con la definición de presión dada en la mecánica. Con respecto a los diversos potenciales electroquímicos, carecemos de definiciones o conceptos previos, por lo que nos hallamos en libertad de adoptar la definición (ecuación 2.5) inmediatamente.

Por razones de brevedad, a menudo se hace referencia al potencial electroquímico simplemente como *potencial químico*, y nosotros utilizaremos estos dos términos indistintamente. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que ocasionalmente, y en particular en la teoría de los sólidos, el potencial químico se define como μ menos la energía electrostática molar.

El término $-P\,dV$ de la ecuación 2.6 se identifica como el trabajo cuasiestático $đW_M$, dado por la ecuacion 1.1.

En el caso especial de números de moles constantes, la ecuacion 2.6 puede escribirse en la forma

$$T\,dS = dU - đW_M \quad \text{si} \quad dN_1 = dN_2 = dN_r = 0 \tag{2.7}$$

Recordando nuestra definición del calor cuasiestatico, o comparando la ecuación 2.7 con la ecuación 1.2, reconoceremos $T\,dS$ como el intercambio calorífico cuasiestático:

$$đQ = T\,dS \tag{2.8}$$

Una aportación cuasiestatica de calor a un sistema está asociada a un aumento de la entropía de dicho sistema.

Los términos restantes de la ecuación 2.6 representan un aumento de energía interna asociado con la adición de materia a un sistema. Este tipo de intercambio energético. aunque intuitivamente significativo. no se considera frecuentemente fuera de la termodinámica, y por ello no tiene un nombre distintivo familiar. Denominaremos *trabajo químico cuasiestatico a los términos* $\sum_j \mu_j\,dN_j$

$$đW_c \equiv \sum_{j=1}^{r} \mu_j\,dN_j \tag{2.9}$$

Por consiguiente

$$dU = đQ + đW_M + đW_c \tag{2.10}$$

2.2 Ecuaciones de estado

La temperatura, la presión y los potenciales electroquímicos son derivadas parciales de una función de S, V, N,, . . . , N„ y por consiguiente son también funciones de S, V, N,, . . . , N,. Tenemos así una serie de relaciones funcionales:

$$T = T(S, V, N_1, \ldots, N_r) \tag{2.11}$$

$$P = P(S, V, N_1, \ldots, N_r) \tag{2.12}$$

$$\mu_j = \mu_j(S, V, N_1, \ldots, N_r) \tag{2.13}$$

Estas relaciones expresan los parámetros intensivos en términos de los parámetros extensivos independientes y se denominan *ecuaciones de estado.*

Conocer una única ecuación de estado *no* implica el conocimiento completo de las propiedades termodinámicas de un sistema. Veremos posteriormente que el conocimiento de *la totalidad* de las ecuaciones de estado de un sistema es equivalente a conocer su ecuación fundamental, y por consiguiente es termodinámicamente completo.

El hecho de que la ecuación fundamental de un sistema sea homogénea de primer orden tiene implicaciones directas sobre la forma funcional de las ecuaciones de estado. Se sigue inmediatamente que las ecuaciones de estado son *homogéneas de orden cero.* Es decir, que la multiplicación de cada uno de los parámetros extensivos independientes por una magnitud escalar λ deja la función inalterada:

$$T(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \ldots, \lambda N_r) = T(S, V, N_1, \ldots, N_r) \tag{2.14}$$

Por consiguiente. se llega a que la temperatura de un sistema compuesto constituido por dos subsistemas idénticos es igual a la temperatura de cualquiera de los subsistemas. Esto está evidentemente de acuerdo con nuestro concepto intuitivo de temperatura. La presión y los potenciales electroquímicos poseen también la propiedad (2.14).

Para resumir las consideraciones que anteceden, es conveniente adoptar una notación abreviada. Denotaremos los parametros extensivos V, N,, . . . , N, por los símbolos $X_1, X_2, \ldots, X_t$, con lo que la relación fundamental adquiere la forma

$$U = U(S, X_1, X_2, \ldots, X_t) \tag{2.15}$$

Los parámetros intensivos se designan por

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{X_1, X_2, \ldots} \equiv T = T(S, X_1, X_2, \ldots, X_t) \tag{2.16}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial X_j}\right)_{S, \ldots, X_k, \ldots} \equiv P_j = P_j(S, X_1, X_2, \ldots, X_t) \quad j = 1, 2, \ldots, t \tag{2.17}$$

de donde

$$dU = T\,dS + \sum_{j=1}^{t} P_j\,dX_t \qquad (2.18)$$

Obsérvese el signo menos. que aparece en la ecuación 2.4 pero no en la 2.17. El formalismo de la termodinámica es invariante si se considera la *presión negativa,* **-P,** como parámetro intensivo, análogo a T y $\mu_1, \mu_2, \ldots$. Consecuentemente, uno de los parámetros intensivos generales P_j de la ecuación 2.17 es $-P$.

Para sistemas simples de un solo componente, la diferencial de la energía se escribe frecuentemente en términos de cantidades molares, y nosotros indicaremos brevemente esta forma para completar la exposición. Análogamente a las ecuaciones 1.11-1.15, la ecuación fundamental por mol es

$$u = u(s, v) \qquad (2.19)$$

donde

$$s = S/N, \qquad v = V/N \qquad (2.20)$$

y

$$u(s, v) = \frac{1}{N} U(S, V, N) \qquad (2.21)$$

Tomando una variación infinitesimal de la ecuación 2.19,

$$du = \frac{\partial u}{\partial s} ds + \frac{\partial u}{\partial v} dv \qquad (2.22)$$

Ahora bien,

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = T \qquad (2.23)$$

y análogamente

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = -P \qquad (2.24)$$

Así

$$du = T\,dS - P\,dc \qquad (2.25)$$

Problemas—Sección 2.2

2.2-1. Hállense las tres ecuaciones de estado para un sistema cuya ecuación fundamental es

$$U = \left(\frac{v_0\theta}{R^2}\right)\frac{S^3}{NV}$$

2.2-2. Encuéntrese. para el sistema del problema 2.2-1, el valor de μ en función de T, 1' y N.

2.2-3. Demuéstrese mediante un diagrama (trazado a escala arbitraria) la dependencia de la presión con respecto al volumen a temperatura fija para el sistema del problema 2.2-1. Represéntese dos de tales «isotermas», correspondientes a dos valores de la temperatura, e iridíquese cuál dc cllas corresponde a la temperatura más alta.

2.2-4. Hállense las tres ecuaciones de estado para un sistema cuya ecuación fundamental es

$$u = \left(\frac{\theta}{R}\right)s^2 + \left(\frac{R\theta}{v_0^{\,2}}\right)v^2$$

2.2-5. Exprésese μ en función de T y P para el sistema del problema 2.2-4.

2.2-6. Hállense las tres ecuaciones de estado para un sistema cuya ecuación fundamental es

$$u = \left(\frac{v_0\theta}{R}\right)\frac{s^2}{v}e^{s/R}$$

2.2-7. Indíquese esquemáticamente la dependencia de la temperatura con el volumen en una expansión adiabática cuasiestática ($dS = 0$) para el sistema del problema 2.2-6.

2.2-8. Sustituyendv las ecuaciones 2.20 y 2.21 en la ecuación 2.25, demuéstrese que se obtiene de nuevo la forma apropiada de la ecuación 2.6.

2.3 Parametros intensivos entrópicos

Si, en lugar de considerar la ecuación fundamental en la forma $U = U(S, \ldots, X_j, \ldots)$ con ti como variable dependiente, hubiéramos considerado S como tal, podríamos haber desarrollado todo el formalismo que antecede de una manera invertida pero equivalente. Adoptando la notación X_0 para U, podemos escribir

$$S = S(X_0, X_1, \ldots, X_t) \qquad (2.26)$$

Consideraremos una variación infinitesimal:

$$dS = \sum_{k=0}^{t} \frac{\partial S}{\partial X_k} dX_k \qquad (2.27)$$

Las cantidades $\partial S/\partial X_k$ se designan por F,:

$$F_k \equiv \frac{\partial S}{\partial X_k} \qquad (2.28)$$

Observando cuidadosamente qué variables se mantienen constantes en las diversas derivadas parciales. y empleando en el cálculo de éstas los métodos que se revisan en el apéndice A, el lector puede demostrar que

$$F_0 = \frac{1}{T}, \qquad F_k = \frac{-P_k}{T}, \qquad k = 1, 2, 3, \ldots \tag{2.29}$$

Estas ecuaciones se deducen también despejando dS de la ecuación 2.18 y comparándola con la ecuación 2.27.

A pesar de la estrecha relación entre los valores F_k y P_k, existe una diferencia muy importante en principio. A saber, los valores P_k se obtienen por diferenciación de una función de $S, \ldots, X_j, \ldots$ y se consideran funciones de estas variables, en tanto que los valores F_k se obtienen diferenciando una función de $U, \ldots, X_j, \ldots$ y se consideran funciones de estas otras. Esto es, en el primer caso la entropía es un miembro del conjunto de parámetros independientes, mientras que en el segundo caso es la energía uno de tales miembros. Cuando se realizan tratamientos formales en termodinámica, es extremadamente importante adoptar un compromiso definido respecto a una o a otra de estas elecciones. y mantenerse rigurosamente apegado a la elección realizada. En caso de combinar estas dos alternativas dentro de un mismo problema, se puede producir una gran confusión.

Si la entropía se considera dependiente y la energía independiente, como $S = S(U, \ldots, X_k, \ldots)$, nos referiremos al análisis diciendo que está expuesto en la *reprrsentación entrópica.* Si la energía es la variable dependiente y la entropía la independiente, como en $U = U(S, \ldots, X_k, \ldots)$. nos referiremos al análisis como expresado en la *representación energética.*

El desarrollo formal de la termodinámica puede realizarse en cualquiera de las representaciones, energética o entrópica, por separado, pero para la solución de un problema particular una u otra de las representaciones puede resultar, con mucho, la más conveniente. Asi, pues, desarrollaremos las dos representaciones en paralelo, aunque un razonamiento expuesto en una representación generalmente requiere sólo una breve reseña en la representación alternativa.

La relación $S = S(X_0, \ldots, X_j, \ldots)$ recibe el nombre de *relación entrópica* fundamental; el conjunto de variables $X_0, \ldots, X_j, \ldots$, el de *parámetros extensivos entrópicos, y* las variables $F_0, \ldots, F_j, \ldots$ se denominan *parámetros intensivos entrópicos.* Análogamente. la relación $U = U(S, X_1, \ldots, X_j, \ldots)$ se conoce como *relación energética fundamental*; las variables $S, X_1, \ldots, X_j, \ldots$, se denominan *parámetros extensivos energéticos*, y las variables $P_1, \ldots, P_j, \ldots$, *parámetros intensivos energéticos.*

Problemas—Sección 2.3

2.3-1. Hállense las tres ecuaciones de estado en la representación entrópica para un sistema cuya ecuación fundamental es

$$u = \left(\frac{v_0^{1/2}\theta}{R^{3/2}}\right)\frac{s^{5/2}}{v^{1/2}}$$

2.3-2. Demuéstrese mediante un diagrama (trazado a escala arbitraria) la dependencia de la temperatura con el volumen a presión constante para el sistema del problema 2.3-1. Trácense dos de tales «isóbaras», correspondientes a dos valores de la presión. e indíquese cuál de ellas corresponde a la presión más alta.

2.3-3. Hállense las tres ecuaciones de estado en la representación entrópica para un sistema cuya ecuación fundamental es

$$u = \left(\frac{\theta}{R}\right) s^2 e^{v^2/v_0^2}$$

2.4 Equilibrio térmico: temperatura

Nos encontramos ahora en situación de poder ilustrar varias implicaciones interesantes del principio extremal que hemos postulado para la entropía. Consideremos un sistema compuesto aislado, constituido por dos sistemas simples separados por una pared que es rígida e impermeable a la materia, pero que permite el intercambio de calor. Los volúmenes y números de moles de cada uno de los sistemas simples están fijados, pero las energías $U^{(1)}$ y $U^{(2)}$ pueden variar libremente, sometidas únicamente a la restricción de conservación

$$U^{(1)} + U^{(2)} = \text{constante} \tag{2.30}$$

impuesta por el aislamiento del sistema compuesto, considerado como un todo. Suponiendo que el sistema ha alcanzado el equilibrio, deseamos encontrar los valores de $U^{(1)}$ y $U^{(2)}$. Ahora bien, conforme a nuestro postulado fundamental, los valores de U''' y $U^{(2)}$ son tales que maximizan la entropía. Por consiguiente, de acuerdo con la condición matemática usual para un valor extremo, llegamos a la conclusión de que, en el estado de equilibrio, una transferencia virtual infinitesimal de energía del sistema 1 al sistema 2 no producirá variación alguna en la entropia del sistema global. Esto es,

$$dS = 0 \tag{2.31}$$

La aditividad de la entropia para los dos subsistemas da la relación

$$S = S^{(1)}(U^{(1)}, V^{(1)}, \ldots, N_j^{(1)}, \ldots) + S^{(2)}(U^{(2)}, V^{(2)}, \ldots, N_j^{(2)}, \ldots) \tag{2.32}$$

Cuando U''' y $U^{(2)}$ varían por una transferencia virtual de energia, la variación de entropia es

$$dS = \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}}\right)_{V^{(1)}, \ldots, N_j^{(1)}, \ldots} dU^{(1)} + \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}}\right)_{V^{(2)}, \ldots, N_j^{(2)}, \ldots} dU^{(2)} \tag{2.33}$$

o bien, empleando nuestra definición de temperatura,

$$dS = \frac{1}{T^{(1)}}\, dU^{(1)} + \frac{1}{T^{(2)}}\, dU^{(2)} \tag{2.34}$$

Por la condición de conservación (ecuación 2.30), tenemos

$$dU^{(2)} = -dU^{(1)} \tag{2.35}$$

de donde

$$dS = \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}}\right) dU^{(1)} \tag{2.36}$$

La condición de equilibrio (ecuación 2.31) exige que dS se anule para valores cualesquiera de $dU^{(1)}$, por lo que

$$\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{1}{T^{(2)}} \tag{2.37}$$

Esta es la condición de equilibrio. Si se conocieran las ecuaciones fundamentales de cada uno de los subsistemas, entonces $1/T^{(1)}$ sería una función conocida de $U^{(1)}$ (y también de $V^{(1)}$ y $N_k^{(1)}, \ldots$, que, sin embargo, son simplemente constantes). De modo análogo, $1/T^{(2)}$ sería una función conocida de $U^{(2)}$, y la ecuación $1/T^{(1)} = 1/T^{(2)}$ sería una ecuación en $U^{(1)}$ y $U^{(2)}$. La condición de conservación $U^{(1)} + U^{(2)} =$ constante proporciona una segunda ecuación, y estas dos ecuaciones determinan completamente, en principio, los valores de $U^{(1)}$ y $U^{(2)}$. Para avanzar más aún y obtener realmente los valores de $U^{(1)}$ y de $U^{(2)}$ sería preciso conocer las formas explícitas de las ecuaciones fundamentales de los sistemas. En la teoría termodinámica, sin embargo, aceptamos la existencia de las ecuaciones fundamentales, pero no suponemos formas explícitas para ellas, y por consiguiente no podemos obtener soluciones explícitas. En las aplicaciones prácticas de la termodinámica, las ecuaciones fundamentales pueden ser conocidas, bien sea por observaciones empíricas (en términos de medidas que se describirán más adelante) o bien sobre la base de los cálculos de la mecánica estadística basados en modelos simples. De este modo, la termodinámica aplicada es capaz de conducir a resultados numéricos explícitos.

La ecuación 2.37 podría escribirse también como $T^{(1)} = T^{(2)}$. La escribimos en la forma $1/T^{(1)} = 1/T^{(2)}$ para poner de manifiesto el hecho de que nuestro análisis se basa en la representación entrópica. Al escribir $1/T^{(1)}$, indicamos una función de $U^{(1)}, V^{(1)}, \ldots$, mientras que $T^{(1)}$ implicaría una función de $S^{(1)}, V^{(1)}, \ldots$. El significado *físico* de la ecuación 2.37, sin embargo, sigue siendo la igualdad de las temperaturas de los dos subsistemas.

Una segunda fase del problema es la investigación de la estabilidad del estado final predicho. En la solución dada no hemos sacado todo el partido del postulado básico de que la entropía es máxima en el equilibrio, sino que simplemente hemos investigado las consecuencias del hecho de que la entropía tiene un valor extremo.

La condición de que dicho valor sea máximo requiere, además de la condición $dS = 0$, que

$$d^2S < 0 \tag{2.38}$$

Las consecuencias de esta condición llevan a consideraciones de estabilidad, a las que prestaremos atención explícitamente en el capítulo 8.

2.5 Conformidad con el concepto intuitivo de temperatura

En el ejemplo anterior hemos visto que si dos sistemas están separados por una pared diatérmica, fluirá calor hasta que ambos alcancen la misma temperatura. Esta predicción está de acuerdo con nuestra noción intuitiva de temperatura. y es la primera de las diversas observaciones que corroboran la plausibilidad de nuestra definición formal de temperatura.

Profundizando en nuestro ejemplo con algo más de detalle, podemos suponer que los dos subsistemas están separados inicialmente por una pared adiabática y que las temperaturas de ambos son aproximadamente, pero no totalmente. iguales. En particular, supondremos que

$$T^{(1)} > T^{(2)} \tag{2.39}$$

El sistema se considera en equilibrio con respecto a la ligadura adiabática interna. Si ahora se elimina ésta, el sistema ya no estará en equilibrio, el calor fluirá a través de la pared y la entropía del sistema compuesto aumentará. Finalmente, el sistema llegará a un nuevo estado de equilibrio, determinado por la condición de que los valores finales de $T^{(1)}$ y $T^{(2)}$ sean iguales, y con el valor máximo posible de la entropía que sea compatible con las restantes ligaduras. Comparemos ahora los estados inicial y final. Si ΔS denota la diferencia de entropía entre los estados final e inicial. tenemos

$$\Delta S > 0 \tag{2.40}$$

Pero, de acuerdo con la ecuación 2.34, podemos escribir

$$\Delta S \simeq \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}}\right) \Delta U^{(1)} \tag{2.41}$$

donde $T^{(1)}$ y $T^{(2)}$ son los valores iniciales de las temperaturas. Por la condición $T^{(1)} > T^{(2)}$, llegamos a la conclusión de que

$$\Delta U^{(1)} < 0 \tag{2.42}$$

Esto significa que el proceso espontáneo que se ha verificado ha sido aquél que ha provocado el paso de calor desde el subsistema 1 al subsistema 2. .Llegamos por

tanto, a la conclusión de que el calor tiende a fluir *desde* el sistema con un valor de *Talto* al sistema con un valor de *Tbajo*. Esto vuelve a estar de acuerdo con nuestra noción intuitiva de la temperatura. Debe indicarse que estas conclusiones no dependen de nuestra suposición de que $T^{(1)}$ es aproximadamente igual a $T^{(2)}$; ésta se hizo simplemente con el propósito de conseguir sencillez matemática en la ecuación 2.41, que de lo contrario requeriría una formulación en términos de integrales.

Si ahora analizamos nuestra noción intuitiva de temperatura, basada en las sensaciones fisiológicas de caliente y frío, nos daremos cuenta de que está basada en dos propiedades esenciales. En primer lugar, esperamos que la temperatura sea un parámetro intensivo. que tenga el mismo valor en una parte de un sistema que en la totalidad de éste. En segundo lugar, esperamos que el calor tienda a fluir desde las regiones de temperatura alta hacia las regiones de temperatura baja. Estas propiedades implican que el equilibrio térmico está asociado a la igualdad y a la homogeneidad de la temperatura. Como hemos demostrado que nuestra definición formal de la temperatura posee las dos propiedades indicadas, queda probado que nuestra definición es intuitivamente satisfactoria.

2.6 Unidades de temperatura

Las dimensiones físicas de temperatura son las de energía divididas por las de entropía. Ahora bien, no hemos llegado todavía a ningún compromiso en cuanto a las dimensiones de la entropía; de hecho, sus dimensiones pueden seleccionarse de modo totalmente arbitrario. En efecto, si la entropía se multiplica por cualquier constante dimensional, se obtiene una nueva función, de dimensiones diferentes, pero que posee exactamente las mismas propiedades extremas y que por consiguiente es también plenamente aceptable como entropía. La única restricción que es preciso mantener es que el producto de la temperatura por la entropía tenga las dimensiones de energía. En resumen, resolvemos la arbitrariedad adoptando simplemente el convenio de que la entropía es adimensional; desde el punto de vista más incisivo de la mecánica estadística, ésta es una elección fisicamente razonable. Por consiguiente, las dimensiones de la temperatura son idénticas a las de la energía. Sin embargo, del mismo modo que el par de fuerzas y el trabajo tienen las mismas dimensiones, pero son tipos muy diferentes de cantidades y se miden en unidades diferentes (la dina-cm y el ergio, respectivamente), así la temperatura y la energía deben diferenciarse cuidadosamente. Las *dimensiones* tanto de la energía como de la temperatura son [masa . (longitud)^2/(tiempo)^2]. Las *unidades* de energía son julios, ergios, calorías, etc. Las unidades de temperatura quedan pendientes de discutirse.

En nuestra discusión posterior acerca de las máquinas térmicas y del ciclo de Carnot, demostraremos que la relación entre las temperaturas de dos sistemas dados puede medirse directamente y sin ninguna ambigüedad. La posibilidad de medida de la relación de temperaturas determina su escala, salvo una constante multiplicativa arbitraria. La temperatura de algún sistema elegido arbitrariamente como patrón puede asignarse a voluntad, y las temperaturas de todos los restantes sistemas quedan entonces determinadas de modo unívoco, con valores directamente proporcionales a la temperatura seleccionada para el sistema de referencia.

Diversas elecciones del sistema de referencia, junto con diversas asignaciones de su temperatura, conducen a diferentes escalas de temperatura. La escala *Kelvin absoluta* de temperatura se obtiene asignando el número 273,16 a la temperatura de una mezcla de hielo, agua y vapor de agua puros en equilibrio mutuo ; este estado, como se demostrará en nuestro posterior estudio, de los «puntos triples», determina una temperatura única. La unidad correspondiente de temperatura recibe el nombre de *kelvin*, y se designa por la notación K. La temperatura del sistema hielo-agua-vapor es, por tanto, 273,16 K.

La escala *Fahrenheit absoluta* se obtiene asignando la temperatura 9/5(273,16) = = 491,688°R al sistema hielo-agua-vapor a que hemos hecho referencia. La unidad, designada por °R, recibe el nombre de *grado Fahrenheit absoluto*, o *grado Rankine*. La temperatura Fahrenheit absoluta es simplemente 9/5 veces la temperatura Kelvin absoluta correspondiente.

Las definiciones citadas fueron las adoptadas por la Décima Conferencia General de Pesos y Medidas que se celebró en 1954, y por aceptación universal sustituyen a las definiciones anteriores en términos de dos puntos fijos*.

Intimamente ligada a la escala Kelvin absoluta de temperatura se halla la escala *Kelvin internacional*, la cual es una escala «práctica» definida en términos de las propiedades de sistemas particulares en diversos intervalos de temperaturas, y elegida de tal modo que coincida lo más rigurosamente posible con la escala Kelvin absoluta. La ventaja práctica de la escala Kelvin internacional es que proporciona patrones de laboratorio reproducibles para la medida de la temperatura a todo lo largo del margen de temperaturas. Sin embargo, desde el punto de vista termodinámico no es realmente una verdadera escala de temperatura, y en la medida en que se desvía de la escala absoluta no permitirá obtener relaciones de temperatura que sean compatibles con las exigidas por el formalismo termodinámico.

Otra escala de temperatura existente es la escala *Celsius termodinámica*. La unidad de temperatura es el *grado Celsius*, designado por °C, y esta unidad es de magnitud idéntica al kelvin absoluto. Las temperaturas Celsius termodinámicas se definen (conforme al acuerdo de 1954) como las temperaturas Kelvin menos 273,15. La temperatura del hielo, agua y vapor de agua en equilibrio es 0,01 °C. Sin embargo, la temperatura de una mezcla de hielo y agua a la presión de un 1 atm es muy aproximadamente 0 °C, apareciendo el error únicamente en la tercera cifra decimal, y la temperatura de ebullición del agua a 1 atm de presión es aproximadamente 100 °C. Por consiguiente, la escala Celsius proporciona números cómodos para uso general.

* La XIII Conferencia General de Pesos y Medidas adoptó en 1968 (Resolución 8) la siguiente definición: «La unidad de la cantidad física fundamental conocida como temperatura termodinámica, símbolo *T*, es el kelvin, símbolo K, y se define como la fracción 1/273,16 de la temperatura termodinámica del punto triple del agua». Esta misma Conferencia estableció la Escala Práctica Internacional de Temperatura (ITPS-68) que sustituyó la de 1948 (enmendada en 1960). La XV Conferencia General celebrada en 1975 enmendó la Escala Práctica de 1968 sin modificar la definición dada arriba. Por tanto, la unidad «grado» Kelvin (°K) ha sido sustituida por la unidad kelvin (K). En el resto de esta obra utilizaremos la nomenclatura en vigor. (*N. de T.*)

Evidentemente, la escala Celsius da lugar a relaciones entre temperaturas distintas que la escala Kelvin. y en consecuencia la escala Celsius no es una escala aceptable para el uso termodinámico. Las temperaturas Celsius tienen que convertirse en temperaturas Kelvin (simplemente por la adición de 273,15) antes de su sustitución en las fórmulas termodinámicas.

Con anterioridad al acuerdo internacional de 1954, en muchos países. con inclusión de los Estados Unidos. se hacia referencia a la escala Celsius como *escala centígrada*.

Se define la escala Celsius internacional como aquella que guarda con la escala Kelvin internacional la misma relacion que existe entre la escala Celsius termodinámica y la escala Kelvin absoluta. Para la precisión requerida, en general, no se necesita hacer distinción alguna entre las dos escalas Kelvin ni entre las dos escalas Celsius, pero su diferencia dc carácter debe tenerse presente.

Por ultimo, la escala Fahrenheit se define en términos de la escala Fahrenheit absoluta restándole la cantidad 459,67. Este número es exactamente 9/5(273,15) – 32. De ello se sigue que la conversión de una temperatura Celsius en una temperatura Fahrenheit implica la multiplicación por 9/5 y la suma de 32. La temperatura de fusión del hielo a 1 atm de presión es aproximadamente 32 °F, la temperatura de ebullición del agua a 1 atm de presión es aproximadamente 212 °F, y la temperatura ambiente se halla próxima a 70 °F.

Aunque hemos definido formalmente la temperatura en términos de una derivada parcial de la relación fundamental, indicaremos brevemente, para terminar, el método convencional de introducción del concepto de temperatura. tal como fue desarrollado por Kelvin y Caratheodory. En primer lugar, se define el intercambio calorífico $đQ$ análogamente a como lo introdujimos al tratar el principio de conservación de la energía. A partir de la consideración de ciertos procesos cíclicos, se deduce luego que existe un factor integrante $(1/T)$ tal que el producto de este factor integrante por la diferencial inexacta $đQ$ es una diferencial exacta (dS):

$$dS = \frac{1}{T} đQ \tag{2.43}$$

La temperatura y la entropia se introducen, así, analizando la existencia de factores integrantes en tipos particulares de ecuaciones diferenciales denominadas *formas* de *Pfaff*.

Problemas—Sección 2.6

2.6-1. La temperatura de un sistema compuesto por hielo. agua y vapor de agua en equilibrio mutuo tiene el valor *exacto* de 273,16 K, por definición. La temperatura de un sistema formado por hielo y agua a 1 atm de presión se encuentra que vale 273.15 K. con la tercera cifra decimal y las siguientes indeterminadas. Para la temperatura de un sistema constituido por agua y vapor de agua (es decir, agua hirviendo) a 1 atm se encuentra el valor 373,15 K ± 0.01 K. Indiquese la temperatura del sistema agua-vapor de agua a 1 atm. con su error más probable, en las escalas Celsius, Fahrenheit absoluta y Fahrenheit.

2.6-2. La «constante de los gases» R es una constante que tiene el valor R = 1.986 cal/mol K. Puesto que la magnitud del grado Celsius es la misma que la del Kelvin. dicha constante tiene también el valor 1,986 cal/mol °C. Exprésese R en las unidades J/mol °F.

2.6-3. Dos sistemas particulares tienen las ecuaciones de estado siguientes:

$$\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{3}{2} R \frac{N^{(1)}}{U^{(1)}}$$

y

$$\frac{1}{T^{(2)}} = \frac{5}{2} R \frac{N^{(2)}}{U^{(2)}}$$

donde R es una constante que tiene el valor 1,986 cal/mol K. El número de moles del primer sistema es $N^{(1)} = 2$ y el del segundo es $N^{(2)} = 3$. Los dos sistemas están separados por una pared diatérmica y la energía total del sistema compuesto es 6 000 cal. ¿Cuál es la energía interna dc cada sistema en equilibrio?

2.6-4. Dos sistemas con las ecuaciones de estado dadas en el problema 2.6-3 están separados por una pared diatérmica. Los números de moles respectivos son $N^{(1)} = 2$ y $N^{(2)} = 3$. Las temperaturas iniciales son $T^{(1)} = 250$ K y $T^{(2)} = 350$ K. ¿Cuáles son los valores de $U^{(1)}$ y $U^{(2)}$ uno vez establecido el equilibrio? ¿Cuál es la temperatura de equilibrio?

2.7 Equilibrio mecánico

Una segunda aplicación del principio extrcmal para la entropia permite obtener un resultado aún más simple, y por consiguiente es útil para esclarecer el procedimiento. Consideremos un sistema compuesto aislado constituido por dos sistemas simples separados por una pared diatérmica móvil que es impermeable al paso de materia. Los valores de los números de moles son fijos y constantes, pero los valores de $U^{(1)}$ y $U^{(2)}$ pueden variar, sometidos únicamente a la condición de cierre

$$U^{(1)} + U^{(2)} = \text{constante} \tag{2.44}$$

y los valores de $V^{(1)}$ y $V^{(2)}$ pueden variar igualmente, sometidos únicamente a la condición de cierre

$$V^{(1)} + V^{(2)} = \text{constante} \tag{2.45}$$

El principio extrema1 requiere que no se produzca cambio alguno en la entropía como resultado de procesos virtuales infinitesimales consistentes en la transmisión de calor a través de la pared y cl desplazamiento de ésta.

Entonces

$$dS = 0 \tag{2.46}$$

donde

$$dS = \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}}\right)_{V^{(1)},\ldots,N_k^{(1)},\ldots} dU^{(1)} + \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial V^{(1)}}\right)_{U^{(1)},\ldots,N_k^{(1)},\ldots} dV^{(1)}$$

$$+ \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}}\right)_{V^{(2)},\ldots,N_k^{(2)},\ldots} dU^{(2)} + \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial V^{(2)}}\right)_{U^{(2)},\ldots,N_k^{(2)},\ldots} dV^{(2)} \quad (2.47)$$

Por las condiciones de cierre

$$dU^{(2)} = -dU^{(1)} \quad (2.48)$$

Y

$$dV^{(2)} = -dV^{(1)} \quad (2.49)$$

de donde

$$dS = \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}}\right) dU^{(1)} + \left(\frac{P^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{P^{(2)}}{T^{(2)}}\right) dV^{(1)} = 0 \quad (2.50)$$

Dado que esta expresión tiene que anularse para valores arbitrarios e independientes de $dU^{(1)}$ y $dV^{(1)}$, tendremos

$$\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} = 0 \quad (2.51)$$

y

$$\frac{P^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{P^{(2)}}{T^{(2)}} = 0 \quad (2.52)$$

Aunque estas dos ecuaciones son las condiciones de equilibrio en su forma correcta, apropiada para la representación entrópica, podemos observar que las mismas implican las condiciones fisicas de igualdad de temperatura y presión:

$$T^{(1)} = T^{(2)} \quad (2.53)$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} \quad (2.54)$$

La igualdad de las temperaturas es precisamente nuestro resultado previo para el equilibrio con una pared diatérmica. La igualdad de las presiones es la nueva característica introducida por el hecho de que la pared es movil. Por supuesto, la igualdad de las presiones es precisamente el resultado que podría esperarse sobre la base de la mecánica, y este resultado corrobora nuestra identificación de la función P con la presión mecánica.

El lector puede preguntarse por qué razón hemos considerado el problema de una pared diatérmica móvil en lugar del caso, ostensiblemente más sencillo, de una pared adiabática móvil. Este ultimo, por desgracia, es un problema sutil que carece de una respuesta fisica única. Como las dificultades de este problema son muy especiales, no lo consideraremos aquí, pero se lo expone en el apéndice C para el lector interesado.

Problemas—Sección 2.7

2.7-1. Dos sistemas particulares tienen las ecuaciones de estado siguientes

$$\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{3}{2} R \frac{N^{(1)}}{U^{(1)}}, \quad \frac{P^{(1)}}{T^{(1)}} = R \frac{N^{(1)}}{V^{(1)}}$$

$$\frac{1}{T^{(2)}} = \frac{5}{2} R \frac{N^{(2)}}{U^{(2)}}, \quad \frac{P^{(2)}}{T^{(2)}} = R \frac{N^{(2)}}{V^{(2)}}$$

donde R = 1,986 cal/mol K. El número de moles del primer sistema es $N''' = 0,5$ y el del segundo es $N^{(2)} = 0,75$. Los dos sistemas están contenidos en un cilindro aislado, separados por un pistón diatérmico móvil. Las temperaturas iniciales son $T^{(1)} = 200$ *K* y $T^{(2)} = 300$ *K*, y el volumen total es 20 litros. ;Cuáles son la energía y el volumen de cada sistema en equilibrio?,Cuál es la presión, y cuál la temperatura'?

2.8 Equilibrio con respecto al intercambio de materia

Un ejemplo final que emplea el principio de entropía máxima proporciona un cierto conocimiento en cuanto a la naturaleza del potencial químico. Consideremos el estado de equilibrio de dos sistemas simples unidos por una pared rígida y diatérmica, permeable a un tipo de sustancia $(N,)$ e impermeable a todas las restantes $(N_2, N,, \ldots, N_r)$. En estas condiciones, queremos obtener los valores de equilibrio de $U^{(1)}$ y $U^{(2)}$ y los de $N_1^{(1)}$ y $N_1^{(2)}$. La variación virtual de entropía en el proceso virtual apropiado es

$$dS = \frac{1}{T^{(1)}} dU^{(1)} - \frac{\mu_1^{(1)}}{T^{(1)}} dN_1^{(1)} + \frac{1}{T^{(2)}} dU^{(2)} - \frac{\mu_1^{(2)}}{T^{(2)}} dN_1^{(2)} \quad (2.55)$$

y las condiciones de cierre exigen

$$dU^{(2)} = -dU^{(1)} \quad (2.56)$$

Y

$$dN_1^{(2)} = -dN_1^{(1)} \quad (2.57)$$

de donde

$$dS = \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}}\right) dU^{(1)} - \left(\frac{\mu_1^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{\mu_1^{(2)}}{T^{(2)}}\right) dN_1^{(1)} \quad (2.58)$$

Como dS tiene que anularse para valores arbitrarios tanto de $dU^{(1)}$ como de $dN_1^{(1)}$, encontramos como condiciones del equilibrio

$$\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{1}{T^{(2)}} \quad (2.59)$$

$$\frac{\mu_1^{(1)}}{T^{(1)}} = \frac{\mu_1^{(2)}}{T^{(2)}} \qquad (\text{de donde también } \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)}) \tag{2.60}$$

Así, del mismo modo que la temperatura puede considerarse como una especie de «potencial» para el intercambio calorífico y la presión puede interpretarse como una especie de ((potencial))para los cambios de volumen, así el potencial quimico puede ser considerado como un cierto «potencial» para el intercambio de materia. Cna diferencia de potencial químico proporciona una «fuerza generalizada)) para el trasvase de materia.

La dirección del intercambio de materia puede analizarse por el mismo método utilizado en la sección *2.5* para analizar la dirección del intercambio de calor. Si suponemos que las temperaturas $T^{(1)}$ y $T^{(2)}$ son iguales. la ecuación *2.58* se convierte en

$$dS = \frac{\mu_1^{(2)} - \mu_1^{(1)}}{T} dN_1^{(1)} \tag{2.61}$$

Si $\mu_1^{(1)}$ es mayor que $\mu_1^{(2)}$, $dN_1^{(1)}$ será negativo, dado que dS tiene que ser positivo. Así, la materia tiende a fluir desde las regiones de potencial químico alto a las regiones de potencial quimico bajo.

En capítulos posteriores veremos que el potencial químico proporciona la fuerza generalizada, no sólo para el intercambio de materia de un punto a otro, sino también para sus cambios de fase y para las reacciones químicas. El potencial quimico desempeña, pues, un papel dominante en la química teórica.

Las unidades de potencial electroquímico son calorías por mol, julios por mol, o cualquier unidad de energía por mol.

Problemas—Sección 2.8

2.8-1. La ecuación fundamental de un tipo particular de sistema de dos componentes es

$$S = NA + NR \ln \frac{U^{3/2}V}{N^{5/2}} - N_1 R \ln \frac{N_1}{N} - N_2 R \ln \frac{N_2}{N}$$

$$N \equiv N_1 + N_2$$

donde R = 1,986 cal/mol K y *A* es una constante no especificada. Un cilindro rígido cerrado de volumen total 10 litros está dividido en dos cámaras de igual volumen por una membrana rígida diatérmica, permeable al primer componente pero impermeable al segundo. En una de las cámaras se coloca una muestra del sistema con parámetros originales $N_1^{(1)} = 0.5$. $N_2^{(1)} = 0{,}75$, $V^{(1)} = 5$ litros y $T^{(1)} = 300$ K. En la segunda cámara se coloca una muestra con parámetros iniciales $N_1^{(2)} = 1$, $N_2^{(2)} = 0{,}5$, $V^{(2)} = 5$ litros y $T^{(2)} = 250$ K. Una vez que se ha establecido el equilibrio, ¿cuáles serán los valores de $N_1^{(1)}$, $N_1^{(2)}$, T, $P^{(1)}$ y $P^{(2)}$?

3

Algunas relaciones formales

3.1 Ecuación de Euler

Una vez que hemos visto de qué modo los postulados fundamentales llevan a una solución del problema del equilibrio, nos detendremos para examinar con algo más de detalle las propiedades matemáticas de las ecuaciones fundamentales.

La homogeneidad de primer orden de la relación fundamental permite que la ecuación se escriba en una forma particularmente conveniente, denominada forma de Euler.

A partir de la definición de la homogeneidad de primer orden tenemos, para cualquier valor de λ,

$$U(\lambda S, \lambda X_1, \ldots, \lambda X_t) = \lambda U(S, X_1, \ldots, X_t) \tag{3.1}$$

Derivando con respecto a λ,

$$\frac{\partial U(\ldots, \lambda X_k, \ldots)}{\partial(\lambda S)} \frac{\partial(\lambda S)}{\partial \lambda} + \frac{\partial U(\ldots, \lambda X_k, \ldots)}{\partial(\lambda X_j)} \frac{\partial(\lambda X_j)}{\partial \lambda} + \cdots = U(S, X_1, \ldots, X_t) \tag{3.2}$$

o

$$\frac{\partial U(\ldots, \lambda X_k, \ldots)}{\partial(\lambda S)} S + \cdots + \frac{\partial U(\ldots, \lambda X_k)}{\partial(\lambda X_j)} X_j + \cdots = U(S, X_1, \ldots, X_t) \tag{3.3}$$

Esta relación se cumple para cualquier valor de λ, y en particular para $\lambda = 1$, caso en el cual toma la forma

$$\frac{\partial U}{\partial S} S + \cdots + \frac{\partial U}{\partial X_j} X_j + \cdots = U \tag{3.4}$$

$$U = TS + \sum_{j=1}^{t} P_j X_j \tag{3.5}$$

Para un sistema simple en concreto, tenemos

$$U = TS - PV + \mu_1 N_1 + \cdots + \mu_r N_r \tag{3.6}$$

La relacion 3.5, o la 3.6, es la particularización para la termodinámica del teorema de Euler para las formas homogéneas de primer orden. El desarrollo que antecede reproduce simplemente la deducción matemática clásica. Denominaremos a la ecuación 3.5 o 3.6 relacion de Euler.

En la representación entrópica, la relación de Euler adquiere la forma

$$S = \sum_{j=0}^{t} F_j X_j \tag{3.7}$$

$$S = \left(\frac{1}{T}\right) U + \left(\frac{P}{T}\right) V - \sum_{k=1}^{r} \left(\frac{\mu_k}{T}\right) N_k \tag{3.8}$$

Problemas—Sección 3.1

3.1-1. Escríbanse las cinco ecuaciones fundamentales físicamente aceptables del problema 1.9-1 en la forma de Euler.

3.2 Relación de Gibbs-Duhem

En el capítulo 3 llegamos a criterios de equilibrio en los que intervenían la temperatura, la presión y los potenciales químicos. Cada uno de los parámetros intensivos intervenía en la teoría de una forma similar, y el formalismo es. de hecho, simétrico respecto a los diversos parámetros intensivos. No obstante, a pesar de esta simetría el lector puede pensar que dispone de una réplica intuitiva para los conceptos de temperatura y presión, careciendo de ella, al menos en cierto grado, en el caso del potencial químico. Presenta cierto interés, por tanto, indicar que los parámetros intensivos no son todos ellos independientes. Existe una relación entre los parámetros intensivos, y, para un sistema de un solo componente, μ es función de T y P.

La existencia de una relación entre los diversos parámetros intensivos es una consecuencia del carácter homogéneo de primer orden de la relación fundamental. Para un sistema de un solo componente, esta propiedad permite que la relación fundamental se escriba en la forma $u = u(s, v)$, como en la ecuación 2.19. Por consiguiente, cada uno de los tres parámetros intensivos es también función de s y c. La eliminación de s y v entre las tres ecuaciones de estado permite obtener una relación entre T, P y **p**.

El argumento puede extenderse fácilmente al caso más general, y consiste asi-

mismo en un recuento directo de variables. Supongamos que tenemos una ecuación fundamental en $(t + 1)$ variables extensivas

$$U = U(S, X_1, X_2, \ldots, X_t) \tag{3.9}$$

que dan, a su vez, $t + 1$ ecuaciones de estado

$$P_k = P_k(S, X_1, X_2, \ldots, X_t) \tag{3.10}$$

Si elegimos el parámetro λ de la ecuación 2.14 como $\lambda = 1/X_t$, tendremos

$$P_k = P_k(S/X_t, X_1/X_t, \ldots, X_{t-1}/X_t, 1) \tag{3.11}$$

Así, cada uno de los $(t + 1)$ parámetros intensivos es función de exactamente t variables. La eliminación de estas t variables entre las $(t + 1)$ ecuaciones permite obtener la relación deseada entre los parámetros intensivos.

El encontrar la relación funcional explícita que existe entre el conjunto de parámetros intensivos exigirá el conocimiento de la ecuación fundamental explícita del sistema. Esto es. la forma analítica de la relación varía de un sistema a otro. Dada la relación fundamental, el procedimiento es evidente y sigue la secuencia de etapas indicada por las ecuaciones 3.9-3.11.

Una forma diferencial de la relación entre los parámetros intensivos puede obtenerse directamente a partir de la relación de Euler, y esta forma se conoce como relación de Gibbs-Duhem. Tomando la variación infinitesimal de la ecuación 3.5, encontramos

$$dU = T\,dS + S\,dT + \sum_{j=1}^{t} P_j\,dX_j + \sum_{j=1}^{t} X_j\,dP_j \tag{3.12}$$

Pero, de acuerdo con la ecuación 2.6, sabemos que

$$dU = T\,dS + \sum_{j=1}^{t} P_j\,dX_j \tag{3.13}$$

de donde, por sustracción, encontramos la relación de Gibbs-Duhem

$$S\,dT + \sum_{j=1}^{t} X_j\,dP_j = 0 \tag{3.14}$$

En particular, para un sistema simple de un solo componente, tenemos

$$S\,dT - V\,dP + N\,d\mu = 0 \tag{3.15}$$

$$d\mu = -s\,dT + v\,dP \tag{3.16}$$

La variación del potencial químico no es independiente de las variaciones de temperatura y presión, sino que la variación de uno cualquiera de ellos puede calcularse en función de las variaciones de los otros dos.

La ecuación de Gibbs-Duhem presenta la relación entre los parámetros intensivos en forma diferencial. La integración de esta ecuación permite obtener dicha relación en forma explícita, y éste es un procedimiento alternativo al presentado en las ecuaciones 3.9-3.11. Para integrar la relación de Gibbs-Duhem, es necesario conocer las ecuaciones de estado que permiten escribir los valores de X_j en función de los valores de P_j, o viceversa.

El número de parámetros intensivos susceptibles de variación independiente se denomina *numero de grados de libertad termodinámicos* de un sistema dado. *Un sistema simple de r componentes tiene r + 1 grados termodinámicos de libertad.*

En la representación entrópica, la relación de Gibbs-Duhem establece asimismo que la suma de los productos de los parámetros extensivos por las diferenciales de los parámetros intensivos correspondientes se anula:

$$\sum_{j=0}^{t} X_j \, dF_j = 0 \tag{3.17}$$

$$Ud\left(\frac{1}{T}\right) + Vd\left(\frac{P}{T}\right) - \sum_{k=1}^{r} N_k d\left(\frac{\mu_k}{T}\right) = 0 \tag{3.18}$$

Problemas—Sección 3.2

3.2-1. Encuéntrese la relación entre T, P y μ para el sistema cuya ecuación fundamental es

$$U = \left(\frac{v_0\theta}{R^2}\right)\frac{S^3}{NV}$$

3.3 Resumen de la estructura formal

Resumamos ahora la estructura del formalismo termodinámico en la representación energética. Por razones de claridad, y con objeto de ser explícitos, consideraremos un sistema simple de un solo componente. La ecuación fundamental

$$U = U(S, V, N) \tag{3.19}$$

contiene *toda* la información termodinámica acerca del sistema. Con las definiciones T = $\partial U/\partial S$, etc., la ecuación fundamental implica tres ecuaciones de estado:

$$T = T(S, V, N) = T(s, v) \tag{3.20}$$

$$P = P(S, V, N) = P(s, v) \tag{3.21}$$

$$\mu = \mu(S, V, N) = \mu(s, v) \tag{3.22}$$

Si se conocen *las tres* ecuaciones de estado, pueden sustituirse en la relación de Euler, volviendo a obtenerse de este modo la ecuación fundamental. Así, *la totalidad de las tres ecuaciones de estado es equiualente a la ecuación fundamental* y contiene toda la información termodinámica acerca del sistema. Cualquier ecuación de estado aislada contiene menos informacion termodinámica que la ecuación fundamental.

Si se conocen dos ecuaciones de estado, la relación de Gibbs-Duhem puede integrarse para obtener la tercera. La ecuación de estado así obtenida contendrá una constante de integración indeterminada. Así, dos ecuaciones de estado son suficientes para determinar la ecuación fundamental, salvo una constante indeterminada.

Un procedimiento alternativo para obtener la ecuación fundamental cuando se dan sólo dos ecuaciones de estado, es por integración directa de la expresión por mol

$$du = T\,ds - P\,dv \tag{3.23}$$

Evidentemente, el conocimiento de $T = T(s, v)$ y $P = P(s, v)$ permite obtener la ecuación diferencial en las variables u, s y u, y su integración da

$$u = u(s, v) \tag{3.24}$$

que es la ecuación fundamental. De nuevo, por supuesto, tendremos una constante de integración indeterminada.

Es siempre posible expresar la energía interna en función de parámetros distintos de S, V y N. Así, podríamos eliminar S entre $U = U(S, V, N)$ y T = $T(S, V, N)$ para obtener una ecuación de la forma $U = U(T, V, N)$. No obstante, conviene subrayar que tal ecuación *no* es una relación fundamental y no contiene toda la informacion termodinámica posible acerca del sistema. En efecto, recordando la definición de T como $\partial U/\partial S$, vemos que $U = U(T, V, N)$ es realmente una ecuación diferencial parcial. Aun cuando esta ecuación fuese integrable, conduciría a una ecuación fundamental con funciones indeterminadas. Así, el conocimiento de la relación $U = U(S, V, N)$ permite calcular la relación $U = U(T, V, N)$, pero el conocimiento de $U = U(T, V, N)$ no permite calcular inversamente $U = U(S, V, N)$. Asociados a cada ecuación existen una capacidad valorativa y un contenido de informacion. Cada una de las ecuaciones $U = U(S, V, N)$ y $U = U(T, V, N)$ puede cumplirse. pero únicamente la primera posee el contenido de óptima información.

3.4 Un ejemplo: el gas ideal monoatómico

Un *gas ideal monoatómico* se caracteriza por las ecuaciones

$$PV = NRT \tag{3.25}$$

$$U = \tfrac{3}{2}NRT \tag{3.26}$$

en las que R es una constante con el valor 1,986 cal/mol K.

El gas ideal monoatómico es un caso especial de una clase más general de sistemas conocidos como *gases ideales generales*. Los gases ideales generales, así como diversos gases reales, se estudian en detalle en el apéndice D.

Volviendo al gas ideal monoatómico, vamos a buscar su ecuación fundamental. Como las dos ecuaciones dadas implican parámetros intensivos, ninguna de ellas es una ecuacion fundamental, sino que ambas son simplemente ecuaciones de estado. Los parámetros intensivos que aparecen en las ecuaciones son U, V y N, por lo que podemos ver que las ecuaciones están expresadas en la representación entrópica. Las ecuaciones pueden escribirse,' por consiguiente, en la forma más natural

$$\frac{1}{T} = \frac{3}{2}R\frac{N}{U} = \frac{3}{2}\frac{R}{u} \tag{3.27}$$

$$\frac{P}{T} = R\frac{N}{V} = \frac{R}{v} \tag{3.28}$$

La tercera ecuación de estado tendría la forma

$$\frac{\mu}{T} = \frac{\mu}{T}(U, V, N) = \frac{\mu}{T}(u, v) \tag{3.29}$$

Si se conociese esta ecuación de estado, podríamos sustituir simplemente las tres ecuaciones de estado en la relacion de Euler,

$$S = \left(\frac{1}{T}\right)U + \left(\frac{P}{T}\right)V - \left(\frac{\mu}{T}\right)N \tag{3.30}$$

y tendríamos la ecuacion fundamental. Nuestro problema esencial es, pues, hallar la tercera ecuación de estado. La relacion entre los tres parámetros intensivos viene dada por la ecuación de Gibbs-Duhem:

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = ud\left(\frac{1}{T}\right) + vd\left(\frac{P}{T}\right) \tag{3.31}$$

y la tercera ecuación de estado puede calcularse por iiitegración de esta ecuación. Calculando $d(1/T)$ y $d(P/T)$ a partir de las ecuaciones 3.27 y 3.28, se obtiene

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = u\left(-\frac{3}{2}\frac{R}{u^2}\right)du + v\left(-\frac{R}{v^2}\right)dv = -\frac{3}{2}\frac{R}{u}du - \frac{R}{v}dv \tag{3.32}$$

de donde

$$\frac{\mu}{T} - \left(\frac{\mu}{T}\right)_0 = -\tfrac{3}{2}R\ln\frac{u}{u_0} - R\ln\frac{v}{v_0} \tag{3.33}$$

Aquí u_0 y v_0 son los parámetros de un estado de referencia, y $(\mu/T)_0$ aparece como una constante de integracion indeterminada. Introduciendo nuestras tres ecuaciones de estado en la relación de Euler (ecuación 3.8), hallamos directamente que

$$S = \frac{N}{N_0}S_0 + NR\ln\left[\left(\frac{U}{U_0}\right)^{3/2}\left(\frac{V}{V_0}\right)\left(\frac{N}{N_0}\right)^{-5/2}\right] \tag{3.34}$$

donde

$$S_0 = \tfrac{5}{2}N_0R - N_0\left(\frac{\mu}{T}\right)_0 \tag{3.35}$$

La ecuación 3.34 es la ecuacion fundamental deseada; si se conociera la constante de integración S_0, dicha ecuacion contendría toda la información termodinámica posible concerniente al gas ideal monoatómico.

Puede observarse que este análisis podría haberse reducido en cierta medida por integracion directa de la ecuación

$$ds = \frac{1}{T}du + \frac{P}{T}dv \tag{3.36}$$

en lugar de calcular primero la tercera ecuación de estado. La lógica esencial es idéntica a la empleada en el método que antecede. En este caso deduciríamos directamente, a partir de las ecuaciones 3.36, 3.27 y 3.28, que

$$ds = \frac{3}{2}\frac{R}{u}du + \frac{R}{v}dv \tag{3.37}$$

de donde, por integración directa,

$$s = s_0 + \tfrac{3}{2}R\ln\frac{u}{u_0} + R\ln\frac{v}{v_0} \tag{3.38}$$

que es equivalente a la ecuación 3.34.

Debe observarse que la ecuación fundamental (3.34 o 3.38) viola el postulado IV de la sección 1.9. Esto es debido a que, en realidad, las ecuaciones 3.25 y 3.26 son sólo aproximaciones a las ecuaciones de estado verdaderas y son validas únicamente en la región de alta temperatura. En consecuencia, también la ecuación fundamental derivada de ellas es solamente una aproximación a la ecuación fundamental verdadera y sólo es válida en la región de alta temperatura. Si se aplica

la ecuación fundamental aproximada solamente a temperaturas altas, no tenemos por qué preocuparnos por la aparente violación del postulado de Nernst.

Problemas—Sección 3.4

3.4-1. Demuéstrese que la relación entre el volumen y la presión de un gas ideal monoatómico que sufre una compresión adiabática cuasiestática ($đQ = T\,dS = 0$, S = constante) es

$$Pv^{5/3} = \left(P_0 v_0^{5/3} e^{-\frac{2s_0}{3R}}\right) e^{\frac{2s}{3R}} = \text{constante}$$

Represéntese una familia de tales «adiabáticas» en un gráfico de P en función de V

3.4-2. Dos moles de un gas ideal monoatómico se encuentran a una temperatura de 0 °C y una presión de 1 atm. El gas se expande adiabática y cuasiestáticamente hasta que su temperatura desciende a −50 °C. ¿Cuál será su presión final? ¿Cuáles serían sus volúmenes inicial y final?

3.4-3. Evaluando la integral $\int P\,dV$, calcúlese el trabajo realizado por el gas del problema 3.4-2. Calcúlense también las energías inicial y final, y demuéstrese que la diferencia entre estas energias es el trabajo realizado.

3.4-4. Un depósito de gas He tiene un volumen de 1000 litros. El gas tiene una presión de 0.5 atm y una temperatura de 20 °C. Un segundo depósito del mismo volumen contiene He a una presión de 1 atm y una temperatura de 80 °C. Se abre una válvula que conecta los dos depósitos. Suponiendo que el gas sea ideal monoatómico y admitiendo también que las paredes de los depósitos son rígidas y adiabáticas, hállese la temperatura y presión finales del sistema.

Sugerencia: Obsérvese que la energía interna total es constante.

Respuesta: Presión final $\simeq$ 0,75 atm.

3.4-5. Si se deja que un gas ideal monoatómico se expanda contra una región en la que se ha hecho el vacío, aumentando su volumen desde V_0 a λV_0, y si las paredes son rígidas y adiabáticas, ¿cuál será la relación entre sus presiones inicial y final? ¿Cuál es la relación entre sus temperaturas inicial y final? ¿Cuál la diferencia entre sus entropías inicial y final?

3.5 Calores específicos y otras derivadas

Hemos visto que las diversas derivadas primeras de la ecuación fundamental tienen un significado físico importante. Las diversas derivadas segundas presentan también interés físico. En el capitulo 7 consideraremos todas estas derivadas segundas exhaustivamente e investigaremos las relaciones detalladas que existen entre ellas. Por el momento, reconoceremos simplemente un pequeño número de derivadas arquetipo particularmente útiles. **A** lo largo de esta sección, *todos los números de moles se consideran constantes,* pero por razones de comodidad de notación no lo indicaremos explícitamente en cada derivación parcial.

El *coeficiente de dilatación* se define por

$$\alpha \equiv \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{3.39}$$

El coeficiente de dilatación es el incremento relativo de volumen por unidad de incremento de la temperatura de un sistema mantenido a presión constante (*y* número de moles constante).

La *compresibilidad isotérmica* se define por

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \tag{3.40}$$

La compresibilidad isotérmica es la disminución relativa de volumen por unidad de incremento de presion a temperatura constante.

El *calor específico a presión constante* se define por

$$c_P \equiv T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = \frac{T}{N}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{N}\left(\frac{đQ}{dT}\right)_P \tag{3.41}$$

El calor específico a presión constante es el calor cuasiestático por mol requerido para producir un incremento unitario de la temperatura de un sistema mantenido a presión constante.

El *calor específico a volumen constante* se define por

$$c_v \equiv T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{T}{N}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{N}\left(\frac{đQ}{dT}\right)_V \tag{3.42}$$

El calor específico a volumen constante es el calor cuasiestático por mol requerido para producir un incremento unidad de la temperatura de un sistema mantenido a volumen constante.

Otras dos derivadas parciales, que no poseen en absoluto la utilidad práctica de las cuatro citadas, pero que ilustran de forma importante una cuestión de estructura formal que deseamos demostrar, son las siguientes. La cantidad $(\partial T/\partial V)_S$ representa el aumento de temperatura por unidad de aumento de volumen en un proceso adiabático cuasiestático. La cantidad $(\partial P/\partial S)_V$, cuando se la escribe en la forma $T(dP/đQ)_V$, puede verse que está relacionada con el cambio de presión requerido para inducir un intercambio calorífico unidad a volumen y número de moles constantes.

La ecuación de Gibbs-Duhem pone de manifiesto la existencia de una relación entre las derivadas primeras de la ecuación fundamental. Análogamente, existen relaciones entre las derivadas segundas, *y* ésta es la cuestión de estructura formal a la que hemos aludido en el párrafo anterior. El ejemplo más sencillo de una relación entre derivadas segundas es la igualdad

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N} \tag{3.43}$$

La demostración de esta igualdad se sigue de la observación de que, de acuerdo con un teorema elemental de cálculo, las dos derivadas parciales segundas mixtas

de 1 son respecto a V y S son iguales:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \tag{3.44}$$

Pero

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} \tag{3.45}$$

y

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N} \tag{3.46}$$

de donde se deduce inmediatamente la ecuación 3.43. Debido a las interpretaciones físicas que hemos dado a cada una de las derivadas parciales, está claro que la ecuación 3.43 está sujeta a confirmación empírica directa y constituye una predicción clara de un hecho físico no trivial. Es quizás la consecuencia físicamente significativa más directa de nuestros postulados fundamentales.

La igualdad que acabamos de obtener implica sólo dos derivadas parciales. Sin embargo, como veremos posteriormente, en general debe existir al menos una de tales igualdades entre cada *cuatro* derivadas. La igualdad precedente que implica solamente dos es simplemente un caso especial, coherente con nuestra afirmación general pero no exigida por ella. Un ejemplo menos especial, que simplemente citamos pendiente de su demostración posterior, es

$$c_P = c_v + \frac{TV\alpha^2}{N\kappa_T} \tag{3.47}$$

Por conveniencia, y como referencia, citaremos otras tres identidades particularmente útiles, que se demostrarán en el capitulo 7. Estas son

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,N} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,N} \tag{3.48}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} \tag{3.49}$$

y

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N} \tag{3.50}$$

Todas estas relaciones están asociadas con la igualdad de las diversas derivadas segundas mixtas de la ecuación fundamental, y este tipo de igualdades se conoce como *relaciones de Maxwell.* Las investigaremos detalladamente en el capitulo 7. Por el presente, nuestro propósito al mencionar las relaciones de Maxwell en esta ocasión es principalmente introducir definiciones de c_P, c_v, a y κ_T, y llamar la atención sobre el hecho de que no todas estas derivadas son independientes.

Problemas—Sección 3.5

3.5-1. Demuéstrese que para un gas monoatómico ideal

$$c_v = \tfrac{3}{2}R$$
$$\alpha = 1/T$$
$$\kappa_T = 1/P$$
$$c_P = \tfrac{5}{2}R$$

Utilizando estos valores. confírmese la ecuación **3.47.**

3.5-2. Confírmese la ecuación **3.43** para un gas monoatómico ideal, demostrando que los dos miembros de la ecuación son iguales a $-2T/3V$.

3.5-3. Calcúlese el coeficiente de dilatación a y la compresibilidad isotérmica κ_T, en función de P y V, para un sistema que cumple la ecuación de estado de van der Waals:

$$P = \frac{NRT}{V - bN} - \frac{N^2 a}{V^2}$$

donde **a** y b son constantes.

3.5-4. Calcúlese c_P, c_v, α y κ_T para el sistema del problema **1.9-la.** Con estos valores. confírmese la validez de la ecuación **3.47.**

3.5-5. A continuación se da la densidad del mercurio. en g/cm^3, para diversas temperaturas:

13,6202(−**10** °C); **13,5955(0** °C): **13,5708(10** °C): **13,5462(20** °C)
13,5217(30 °C); **13,4973(40** °C); 13,4729**(50** °C); **13,3522(100** °C);
13,3283(110 °C); 13,1148**(200** °C); **12,8806(300** °C); **12,8572(310** °C)

Calcúlese α a **0, 45, 105 y 305** °C.

¿Debería marcarse el vástago de un termómetro clásico de mercurio con divisiones iguales para iguales intervalos de temperatura, si se supone estrictamente constante el coeficiente de dilatación del vidrio?

Las propiedades de los gases ideales y reales se describen en el apéndice D. Es altamente recomendable que el estudiante que se inicia en la termodinámica con esta obra lea el apéndice D antes de comenzar el próximo capítulo. El apéndice E. referente a las propiedades de los sólidos y líquidos simples, podría intercalarse entonces más adelante, de acuerdo con las aptitudes individuales del lector.

4

Procesos y máquinas térmicas

4.1 Procesos cuasiestáticos

A pesar de ser la termodinámica fundamentalmente un estudio de los estados de equilibrio, se la utiliza frecuentemente como base para sacar consecuencias referentes a los procesos. Esto se hace esencialmente estudiando los dos estados de equilibrio en los que el proceso se inicia y termina. Vamos a examinar ahora con algún detalle la relación exacta que puede establecerse entre la teoría termodinámica y los procesos físicos reales.

La ecuación fundamental de un sistema simple puede considerarse como definitoria de una superficie en el *espacio de configuración termodinámico*. Las coordenadas de este espacio son los parámetros extensivos U, V, N_1, N_2, $\ldots$, N_r y S. La ecuación fundamental $S = S(U, V, N_1, \ldots, N_r)$ define entonces una superficie tal como la que se representa esquemáticamente en la figura 4.1. Debe observarse que la superficie de la figura 4.1 está sometida a los requisitos de que $(\partial S/\partial U)_{\ldots, X_j, \ldots} \equiv 1/T$ sea positiva y de que U sea una función uniforme de $S, \ldots, X_j, \ldots$. Por definición, cada punto de este espacio de configuración termodinámico representa un estado de *equilibrio;* la representación de un estado de desequilibrio requeriría un espacio con *muchas* más dimensiones.

La ecuación fundamental de un sistema *compuesto* puede representarse también por una superficie en un espacio de configuración termodinámico de número de dimensiones correspondientemente mayor. Para un sistema compuesto constituido por dos subsistemas simples, una posible elección de ejes de coordenadas sería S, $U^{(1)}$, $V^{(1)}$, $N_1^{(1)}, \ldots$, $U^{(2)}$, $V^{(2)}$, $N_1^{(2)}, \ldots$. Una elección más conveniente es S, $U^{(1)}$, $V^{(1)}$, $N_1^{(1)}, \ldots$, U, V, $N_1, \ldots$, donde $U = U^{(1)} + U^{(2)}$, y análogamente para V, $N_1, \ldots$. En la figura 4.2 se muestra esquemáticamente una representación apropiada del espacio de configuración termodinámico de un sistema compuesto.

Consideremos una curva arbitraria trazada desde un estado inicial a un estado final sobre la hipersuperficie que representa la ecuación fundamental de un sistema en su espacio de configuración. Una curva de este tipo, representada en la figura 4.3,

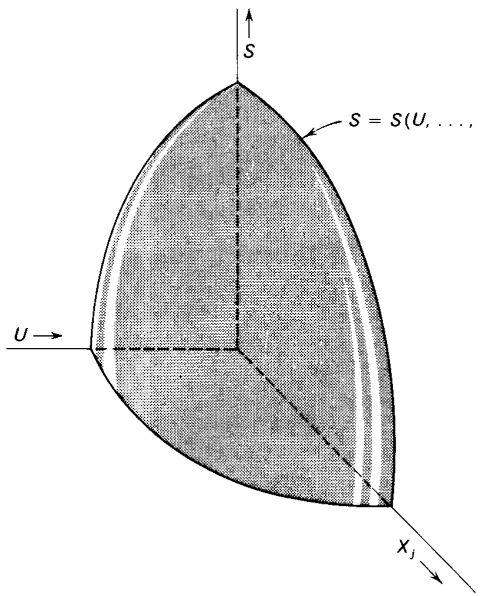


Fig. 4.1 La hipersuperficie S = $S(U, \ldots, X,, \ldots)$ en el espacio termodinámico de configuración de un sistema simple.

se conoce como *trayectoriu cuasiestatica** o *proceso cuasiestático.* Un proceso cuasiestático se define como una sucesión de estados de *equilibrio.* Debe subrayarse que un proceso cuasiestático es, por tanto, un concepto idealizado, completamente distinto de los procesos físicos reales, ya que un proceso real implica siempre estados intermedios de desequilibrio. que carecen de representación en el espacio de configuración termodinámico. Además, un proceso cuasiestático, en contraste con un proceso real, no implica consideraciones de caudales, velocidades ni tiempos. El proceso cuasiestático es simplemente una sucesión ordenada de estados (de equilibrio), mientras que un proceso real es una sucesión *temporal* de estados (de equilibrio y de desequilibrio).

Ahora bien, aunque ningún proceso real es idéntico a un proceso cuasiestático, es posible idear procesos reales que tengan una relación bastante estrecha con los procesos cuasiestáticos. En particular, es posible hacer evolucionar un sistema a través de una sucesión de estados que coincida en un número deseado de puntos con una trayectoria cuasiestática dada. Así, consideremos un sistema que se encuentra originalmente en el estado ***A*** de la figura 4.3. Existen procesos reales que llevan el sistema desde este estado inicial al estado final H a través de una sucesión de estados de desequilibrio intermedios. En el curso de tal proceso, el sistema

* El autor trata de reflejar aquı el carácter geométrico del proceso en el espacio de configuración. La trayectoria cuasiestática debe entenderse como el lugar geométrico de los puntos (estados de equilibrio), infinitamente próximos, por los que pasa el sistema en su evolución cuasiestática. (N. ***de*** T.)

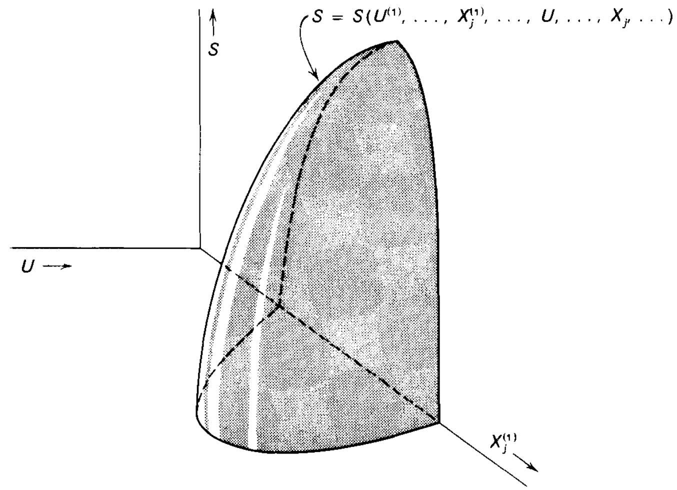


Fig. 4.2 La hipersuperficie $S = S(U^{(1)}, \ldots, X_j^{(1)}, \ldots, U, \ldots, X_j, \ldots)$ en el espacio termodinámico de configuración de un sistema compuesto.

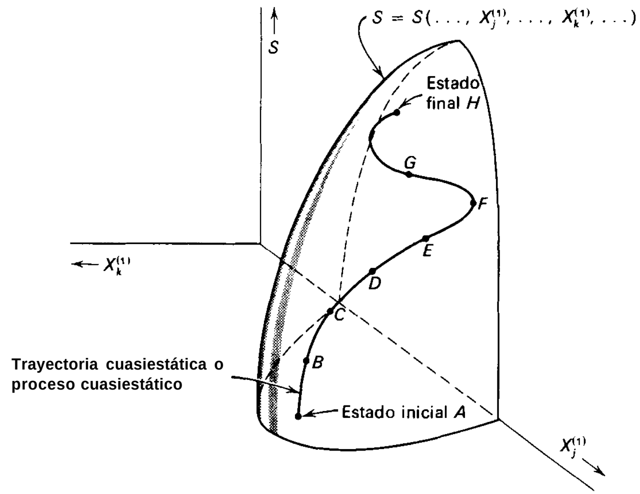


Fig. 4.3 Representación de un proceso cuasiestatico en el espacio de configuración termodinámico.

«desaparece» del punto A y reaparece a continuación en el punto H; los estados intermedios carecen de representación en el espacio de configuración termodinámico. El proceso real que hemos descrito es una aproximación grosera al proceso cuasiestático. Puede obtenerse una aproximación mucho mejor procediendo en ranas etapas. Partiendo inicialmente del sistema en el punto A, podemos provocar un proceso real que termine en el estado de equilibrio B. El sistema desaparece del punto A para aparecer en el punto B. Valiéndonos luego de otro proceso real podemos llevar el sistema, de un modo similar, desde B a C; desde allí, por otro proceso real, de C a D, y por etapas semejantes podemos alcanzar finalmente el punto H. Por esta sucesión de procesos reales. hemos obtenido ahora una aproximación más ajustada a la trayectoria cuasiestática que la de nuestro proceso original, que iba directamente de A a H. Está claro que, disponiendo los puntos A, B, C, ... arbitrariamente próximos a lo largo de la trayectoria cuasiestática, puede conseguirse un proceso real tan ajustado a la misma como se desee.

Las diferenciales dS, dU, etc., de los capítulos anteriores se refieren a cambios a lo largo de las trayectorias cuasiestáticas. Estas diferenciales pueden interpretarse en términos de procesos reales únicamente en la medida en que los procesos reales particulares se aproximen a las trayectorias cuasiestáticas.

En un proceso cuasiestático, el aumento de entropía viene dado por $dS = đQ/T$. En un proceso físico real, la entropía puede aumentar aun cuando el sistema esté aislado adiabáticamente ($đQ = 0$), y en cualquier caso $dS > đQ/T$.

Consideremos un sistema que haya de evolucionar a lo largo de la trayectoria cuasiestática de la figura 4.3. Las ligaduras que actúan sobre el sistema deben suprimirse paso a paso, permitiendo en cada etapa que el sistema llegue a un nuevo estado que pertenezca a la trayectoria. En principio, estas ligaduras deberían suprimirse de un modo infinitamente lento. En la práctica, la velocidad con que se pueden suprimir se caracteriza por el *tiempo de relajación* τ *del sistema. Pura un sistenza determinado, con un tiempo de relajación dado* τ, *los procesos que tienen lugar en intervalos de tiempo cortos conzparados con* τ *no son cuasiestaticos, mientras que los que requieren intervalos largos comparados con* τ *son aproximadaniente cuasiestáricos.* Para tales procesos lentos podemos escribir, aproximadamente, que $dS = đQ/T$.

Como ejemplo del concepto del tiempo de relajación. consideremos un cilindro lleno de un gas y provisto de un pistón. Se supone que las paredes del cilindro y del pistón son adiabáticas. Si se empuja el pistón hacia dentro cuasiestáticamente, el aumento de entropía es cero. En cambio, si el pistón se impulsa hacia el interior con rapidez, induciendo toda clase de flujos hidrodinámicos complicados en el gas, el aumento de entropía es positivo. a pesar del hecho de que $đQ = 0$. Podemos estimar el tiempo de relajación de este sistema como sigue. Sabemos que un ligero movimiento del pistón tiende a comprimir el gas adyacente al mismo. Para que el proceso sea cuasiestático, esta compresión tiene que disiparse en la totalidad del volumen del gas antes de que se produzca la compresión perceptible siguiente. El tiempo requerido para que una compresión localizada se uniformice en toda la masa del gas debe ser del orden de L/c, donde L es una cierta dimensión media del sistema y c es la velocidad del sonido en el gas. El tiempo de relajación del sistema para procesos de compresión es, por consiguiente, del orden de $V^{1/3}/c$.

4.2 Procesos reversibles e irreversibles

Una segunda clasificación importante de los procesos la sugiere el principio extremal básico. Supongamos que un sistema aislado se encuentra en un estado A y que la eliminación de una ligadura inicia un proceso espontáneo que termina en un estado B. El propio hecho de que se suponga que el proceso tiene lugar implica que la entropía del estado B es mayor que la del estado A. Si ahora se desea invertir el proceso y devolver el sistema al estado A, es imposible realizar esto simplemente manipulando las ligaduras en el interior del sistema aislado. En efecto, si tal proceso inverso pudiera tener lugar, ello implicaría una disminución de la entropia, con violación del principio extremal básico y en contra de la experiencia. Por esta razón se dice que todo proceso físico real, tal como el que lleva de A a B, es un proceso irreversible.

Aunque todos los procesos reales son irreversibles y van acompañados por un incremento neto de la entropia, podemos considerar el caso límite en el que el aumento de entropia llega a ser arbitrariamente pequeño. El tipo idealizado de proceso en el que el aumento de entropia se anula se conoce comoproceso *reversible.*

Un proceso reversible se inicia en un sistema por la eliminación de una ligadura, permitiendo las ligaduras restantes que el sistema se desplace a lo largo de una trayectoria de entropía constante en el espacio de configuración termodinámico. Un sistema que se halle en cualquier estado que pertenezca a esta trayectoria se encuentra en equilibrio, y no existe otro estado disponible de entropía mayor. Así, un proceso reversible está constituido por una sucesión de estados de equilibrio

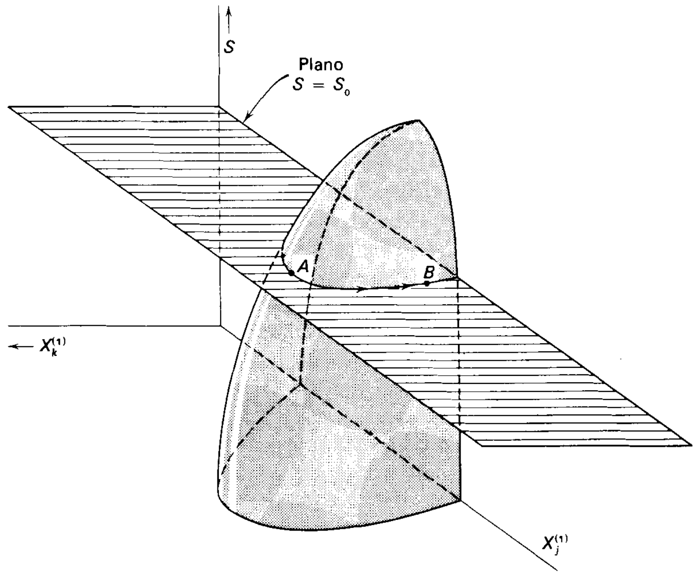


Fig. 4.4 Un proceso reversible, a lo largo de una trayectoria cuasiestática isentrópica.

y por consiguiente coincide con una trayectoria cuasiestática como la representada en la figura 4.4. *Todo proceso reversible coincide con un proceso cuasiestático.*

La inversa de la afirmación precedente no es cierta. Es perfectamente posible encontrar procesos cuasiestáticos que no sean coincidentes con trayectorias de entropía constante, es decir, que no sean procesos reversibles. La trayectoria cuasiestática de la figura 4.3 es de este tipo.

El hecho de que un sistema tenga en un estado *A* una entropía menor que en un estado B implica que el sistema *aislado* no evolucionará espontáneamente desde B hasta *A* por ninguna reordenación de sus ligaduras internas. No obstante, es posible hacer volver el sistema del estado B al *A* si el sistema se acopla de manera apropiada a otro sistema; es decir, si se elimina la restricción de cierre. Designaremos el exceso de entropía en el estado B respecto a la del estado *A* por **AS.** Supongamos ahora que nuestro sistema se acopla a un segundo sistema, y dispongamos las ligaduras de tal modo que se permite algún proceso en el segundo sistema, pero de tal manera que este proceso esté asociado necesariamente al retorno del sistema primario a su estado inicial. Este proceso completo podrá ocurrir si la entropía total del sistema *completo* aumenta durante su realización. Es decir, el proceso ocurrirá si el aumento de entropía del sistema secundario es al menos capaz de compensar la disminución de entropía del sistema primario.

Se dice que un proceso es irreversible si está asociado a un aumento de entropía; todos los procesos reales caen dentro de esta categoría. *Para invertir un proceso de este tipo y hacer que disminuya la entropía de un sistema, es necesario que se produzca un aumento equivalente (o mayor) de entropía en algún sistema acoplado.* El aumento de entropía proporciona así una medida cuantitativa de la irreversibilidad de un proceso físico.

4.3 Foco de trabajo reversible y fuentes

La tendencia de todo sistema a evolucionar espontáneamente hacia el equilibrio puede canalizarse de tal modo que el sistema suministre trabajo a algún agente externo. Esta capacidad para suministrar trabajo se aprovecha para fines útiles en muchas aplicaciones técnicas. El movimiento espontáneo de un pistón desde la región de presión alta a la de presión baja en el interior de un cilindro suministra la potencia motriz de una máquina mecánica. De modo análogo, la tendencia del calor a fluir desde el interior caliente de una caldera de vapor a la atmósfera fria impulsa la locomotora de vapor. Algunas de las predicciones mas importantes de la termodinámica se refieren a la manera en que un sistema puede actuar como máquina térmica y suministrar trabajo a un agente externo. **A** continuación vamos a prestar atención a estas consideraciones.

Una cuestión inmediata que surge cuando consideramos las máquinas térmicas es definir qué se entiende por ((agentesexternos)) a los que ha de suministrarse trabajo. Estos agentes externos son, por supuesto, sistemas termodinámicos. Sin embargo, puesto que los mismos se introducen exclusivamente como receptores del trabajo realizado, es deseable idealizar y simplificar sus propiedades termodinámicas en la mayor medida posible.

Definamos ahora varios tipos de sistemas específicamente útiles. El primero de ellos, el de utilidad más evidente, es el *foco de trabajo reversible. Un foco de trabajo reversible se define como un sistema confinado por una pared impermeable adiabática y caracterizado por tiempos de relajación suficientemente cortos como para que todos los procesos de interés que se verifican en él puedan considerarse esencialmente cuasiestáticos.* Como la relación entre el calor cuasiestático y la variación de entropía es $đQ = T\,dS$, la pared adiabática asegura un valor constante de la entropía. Cuando está acoplado a otro sistema, un foco de trabajo reversible actúa como un manantial o un sumidero cuasiestático de trabajo.

Desde el punto de vista termodinámico, *todos los sistemas considerados en la teoría de la mecánica son focos de trabajo reversible.* Un peso simple suspendido por un cable que se desliza sobre una polea puede absorber o suministrar trabajo, y $đQ = dS = 0$; dicho sistema puede considerarse como prototipo de un foco de trabajo reversible.

Un ,foco de calor reversible se define como un sistema confinado por una pared impermeable rigida y caracterizado por tiempos de relajación suficientemente cortos como para que todos los procesos de interés que se efectúan dentro de Plpuedan considerarse esencialmente cuasiestáticos. El único intercambio de energía posible tanto hacia como desde un foco de calor reversible tiene lugar en forma de calor, de tal modo que $dU = đQ = T\,dS$. Un foco de calor reversible actúa como un manantial o un sumidero de calor cuasiestático.

Los focos de calor o trabajo reversibles de gran capacidad se conocen como *fuentes;* en particular, un foco de trabajo reversible muy grande es una *fuente de volumen,* y un foco de calor reversible muy grande es una *fuente de calor.*

La característica más útil de una fuente de calor es que permanece a una temperatura fija y constante con independencia de la cantidad de calor introducida o extraída de ella. La derivada $(\partial T/\partial U)_{V,N_1,N_2,\ldots}$, que describe el cambio de temperatura ocasionado por la entrada de la unidad de cantidad de calor, es una función homogénea de primer orden inversa de los parámetros extensivos, y por consiguiente se anula para un sistema infinitamente grande. Una fuente de calor, por consiguiente, es útil como dispositivo termostático; cuando está en contacto con un sistema a través de una pared diatérmica, la fuente de calor mantiene el sistema a temperatura constante con independencia de las manipulaciones de los parámentros extensivos $X_0, X_1, \ldots, X_k, \ldots$ del sistema.

Análogamente, la presión de una fuente de volumen es constante. En la práctica, la atmósfera desempeña frecuentemente el papel de fuente, tanto de calor como de volumen. Así, las reacciones químicas que se producen en recipientes abiertos comienzan y terminan necesariamente en estados cuya temperatura y presión vienen determinadas por la atmósfera en la que se realizan.

4.4 Procesos de trabajo máximo

Un sistema en un estado particular *A* puede acoplarse a un foco de trabajo reversible y a un foco de calor reversible, y más tarde, mediante algún proceso, llevarse a un estado final particular B. En este proceso generalmente se transfiere

calor al foco de calor reversible o se extrae de él, y se transfiere o se extrae trabajo del foco de trabajo reversible. La cantidad de trabajo transferida presenta un interés particular, pues se encuentra disponible para un aprovechamiento útil. De hecho, frecuentemente interesa encontrar cuál es el proceso particular, iniciado y terminado en los estados dados A y B, que produce la transferencia de trabajo máxima posible al foco de trabajo reversible. Veremos ahora que el proceso que cumple esta condición es el proceso reversible. Es decir, *de todos los procesos que pueden darse entre un estado inicial y un estado final dados de un sistema, el intercambio de calor hacia el foco de calor reversible asociado es minimo y el intercambio de trabajo hacia el foco de trabajo reversible asociado es maximo para los procesos reversibles. Los intercambios de calor y trabajo son iguales para todos los procesos reaersibles que tienen lugar entre los estados dados.*

Consideremos un sistema compuesto aislado consistente en un foco de trabajo reversible, un foco de calor reversible y un subsistema de naturaleza general y no especificada. El subsistema experimenta algún proceso que lo lleva desde el estado inicial A al estado final B. Si la energía interna del subsistema en el estado B es menor que en el estado A, la diferencia de energía se distribuirá entre el foco de calor reversible y el foco de trabajo reversible. La fracción de esta energía que finalmente se acumula en el foco de trabajo reversible debe maximizarse; simultáneamente, la fracción restante que absorbe el foco de calor reversible se minimiza. Ahora bien, la entropia total del sistema compuesto aumenta necesariamente en cualquier proceso real, pero un proceso reversible corresponde al caso límite idealizado en el que este aumento de entropía total es cero. En consecuencia, el incremento de entropia que acompaña a cualquier proceso irreversible real es mayor que el que va asociado a un proceso reversible. Las variaciones de entropía en las diversas porciones del sistema, tanto en los procesos irreversibles como en los

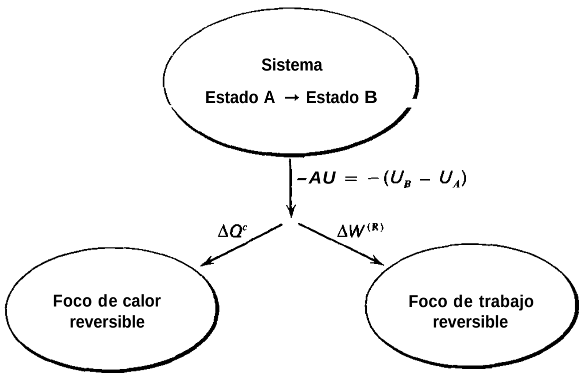


Fig. 4.5 Procesos de trabajo máximo. El trabajo producido $\Delta W^{(R)}$ es máximo y ΔQ^c es mínimo si el sistema evoluciona desde A hasta B por un proceso reversible.

reversibles, se indican en la tabla 4.1. Al final del proceso, la entropía del foco de calor reversible será menor si el proceso es reversible que si el proceso es irreversible. Así, la energía final del foco de calor reversible es también mínima si el proceso es reversible, dado que la energía interna y la entropía del foco de calor reversible están relacionadas por la fórmula* $dU = T\,dS$, con T positiva. Así, hemos demostrado que la energía suministrada al foco de calor reversible es mínima en un proceso reversible, y de ello se sigue que el trabajo suministrado es máximo en tal proceso.

La cantidad real de trabajo suministrada en un proceso reversible puede calcularse considerando los cambios de energía asociados con los cambios de entropía enumerados en la tabla 4.1. El cambio de energía del subsistema es $U_B - U_A$, como se indica en la tabla 4.2.

Sea AQ^c el calor transferido al foco de calor reversible. Designemos por $T^c(S')$ la temperatura del foco de calor reversible; la temperatura es, en efecto, únicamente función de la entropía, ya que el volumen y los números de moles del foco de calor reversible son constantes. Finalmente, sea inicialmente S_0^c la entropía del foco de calor reversible, con lo que su valor final será $S_0^c - (S, - S,)$. El calor transmitido al foco de calor reversible es

$$\Delta Q^c = \int_{S_0^c}^{S_0^c - (S_B - S_A)} T^c(S^c)\,dS^c \tag{4.1}$$

Tabla 4.1 Cambios de entropía en los procesos reversibles e irreversibles

	Procesos irreversibles	*Procesos reversibles*
Sistema total	$AS > 0$	$AS = 0$
Subsistema	$S_B - S_A$	$S_B - S_A$
Foco de trabajo reversible	0	0
Foco de calor reversible	$AS - (S, - S_A)$	$-(S_B - S_A)$

El trabajo transferido al foco de trabajo reversible es igual a la energía extraída del subsistema menos el calor transmitido al foco de calor reversible, como se muestra en la tabla 4.2.

* El uso de esta relación cuasiestática es válido en el foco de calor reversible. en el que todos los procesos son cuasiestáticos por definición, aun cuando el proceso total sea irreversible.

Tabla 4.2 Cambios de energía en los procesos reversibles

Sistema total	0
Subsistema	$U_B - U_A$
Foco de calor reversible	$\Delta Q^c = \int_{S_0^c}^{S_0^c - (S_B - S_A)} T^c(S^c)\, dS^c$
Foco de trabajo reversible	$\mathrm{A}W^{(\mathrm{R})} = -\mathrm{AQ}^c - (U_B - U_{,})$

De esta tabla podemos deducir, por tanto, que

$$\Delta W^{(\mathrm{R})} = -\int_{S_0^c}^{S_0^c - (S_B - S_A)} T^c(S^c)\, dS^c - (U_B - U_A) \qquad (4.2)$$

Para estados dados A y B, y para un foco de calor reversible dado [descrito por $T^c(S^c)$], esta ecuación da el trabajo máximo que puede ser extraído del sistema.

Puede suceder, para estados A y B dados y para un foco de trabajo reversible dado, que el trabajo suministrado $\Delta W^{(\mathrm{R})}$ sea negativo. En tal caso será necesario realizar trabajo sobre el sistema con objeto de que el proceso pueda tener lugar. Nuestra demostración de que el trabajo suministrado es algebraicamente máximo implica que el valor absoluto del trabajo realizado *sobre* el sistema es mínimo en este caso. El exceso de trabajo realizado en un proceso irreversible. en relación con el realizado en un proceso reversible, se denomina *trabajo disipativo.*

4.5 Máquinas térmicas

Los intercambios de calor y trabajo en un proceso reversible se representan en la figura 4.6 con mayor detalle que en la 4.5. La energía que sale del sistema **(– AU)** lo hace parcialmente en forma de trabajo **(– AW)** y parcialmente en forma de calor **(– AQ).** El trabajo **(– AW)** es transferido directamente al foco de trabajo reversible. En cambio, el calor **(– AQ)** es suministrado sólo parcialmente al foco de calor **(AQ^c)** y transformado parcialmente en trabajo que se suministra al foco de trabajo reversible **(A W').** Calcularemos la fracción del calor **(– AQ)** que se transforma en trabajo **(A W')** y se suministra al foco de trabajo reversible.

Consideremos una etapa infinitesimal del proceso, y sea T la temperatura del sistema. Entonces, la cantidad de calor $(-đQ)$ que abandona el sistema es $-T\,dS$.

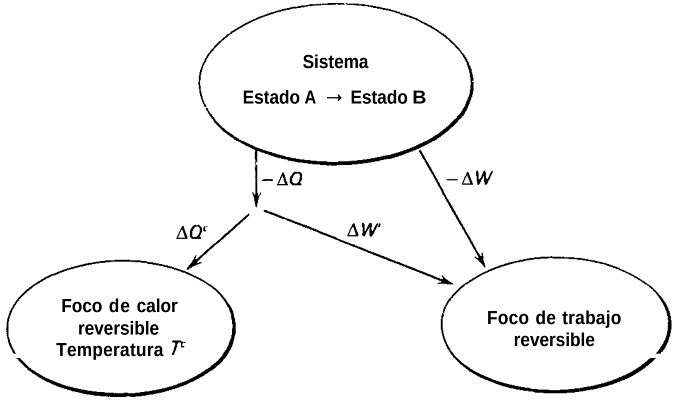


Fig. 4.6 Transferencias de trabajo y calor en un proceso de trabajo máximo

El calor $đQ^c$ cedido al foco de calor reversible es $T^c\, dS^c = -T^c\, dS$, y la fracción de este trabajo $đW'$ comunicada al foco de trabajo reversible es

$$đW' = (-đQ) - đQ^c \qquad (4.3)$$

$$= -T\,dS + T^c\,dS \qquad (4.4)$$

$$= \left(1 - \frac{T^c}{T}\right)(-đQ) \qquad (4.5)$$

La fracción del calor extraído que puede transformarse en trabajo recibe el nombre de *rendimiento de la máquina térmica,* ε_e. Así,

$$\varepsilon_e \equiv \frac{đW'}{-đQ} = 1 - \frac{T^c}{T} \qquad (4.6)$$

La fracción del calor extraído del subsistema que puede suministrarse en ,forma de trabajo es igual a la diferencia entre las temperaturas del subsistema y del foco de calor reversible, dividida por la temperatura del subsistema.

Para poder suministrar una fracción *positiva* del calor extraído al foco de trabajo reversible, es evidentemente necesario que T^c sea menor que T. Si T^c fuese mayor que T, el rendimiento sería negativo, dW' también, y sería necesario extraer trabajo del foco de trabajo reversible. Discutiremos más adelante este caso, que corresponde más a una máquina frigorífica que a una térmica.

Para un sistema de temperatura dada T, el rendimiento de la máquina térmica aumenta a medida que disminuye T^c. Esto es, cuanto menor es la temperatura del foco de calor reversible, tanto mayor es el rendimiento de la máquina, y su valor máximo posible, $\varepsilon_e = 1$, se alcanza si la temperatura del foco es igual a cero.

El principio fundamental de la máquina térmica es bastante intuitivo. Una cierta cantidad de calor $(-đQ)$ se extrae del subsistema, *reduciéndose* su entropía

en una cantidad $(-đQ)/T$. De un modo u otro, es preciso que la entropia aumente al menos en dicha cantidad. Podemos hacer esto tomando una porción del calor extraído y comunicándola a un foco de calor reversible. Si la temperatura del foco de calor reversible es muy baja, podremos conseguir un aumento de entropía muy grande con un pequeño aporte de calor, y el resto del calor extraído estará disponible en forma de trabajo. Cuanto menor sea la temperatura del foco de calor reversible, tanto menor será la cantidad de calor que será preciso sacrificar a la misma con objeto de satisfacer la condición de que la entropía *total* debe aumentar, y será mayor la cantidad de trabajo que podremos recuperar.

Nuestra discusión se ha desarrollado en términos muy generales, pero hemos conseguido llegar a una fórmula muy específica y cuantitativa para el rendimiento máximo de la máquina. No nos hemos preocupado en absoluto de procesos particulares o métodos específicos para la conversión del calor extraído en trabajo. Existen muchos procesos de esta clase: un proceso representativo de los mismos, conocido como *ciclo* de *Carnot,* es el descrito en la sección 4.7. Pero el gran valor de nuestro resultado reside en su generalidad absoluta: para *cualquier* proceso reversible, el rendimiento viene dado por la ecuación 4.6, y para cualquier proceso irreversible el rendimiento es menor.

Problemas—Sección 4.5

4.5-1. Se dispone de dos depósitos, uno de agua hirviente y otro de hielo. Ambos están confinados por paredes rígidas e impermeables, pero diatérmicas. ¿Cuánto calor será preciso extraer del depósito caliente por cada julio de trabajo que pueda realizarse? ¿Cuántos gramos de hielo será preciso fundir? (Cada 80 calorías suministradas al depósito frío funden 1 gramo de hielo.)

4.5-2. En un día caluroso, a una temperatura de 26.7 °C, se dispone de un pozo artesiano a una temperatura de 12,8 C. Se utiliza una máquina térmica que opera entre estas fuentes para elevar el agua del pozo. Si se elevan 22,7 kg de agua una altura de 6,1 m, ¿qué cantidad de calor tendrá que ser comunicada al agua del pozo?

4.5-3. Si la máquina del problema 4.5-2 alcanza solamente el 30 por 100 del rendimiento ideal, ¿cuál será la solución de dicho problema?

4.5-4. Una locomotora que pesa 90,7 toneladas es capaz de ascender por una pendiente de ángulo θ a una velocidad de 80.5 km/hora. La locomotora quema 907 kg de carbón/hora y mantiene la temperatura de la caldera a 100°C. La temperatura del aire es 21.1"C. Suponiendo que la locomotora opera al 25 por 100 del rendimiento termodinámico, ;cuál es el ángulo θ de la pendiente?

El equivalente calorífico del carbón es 7800 kcal/kg.

4.6 Un problema ilustrativo

Para ilustrar una aplicación de la teoría del rendimiento de la máquina térmica, consideraremos el problema siguiente. Dos cuerpos idénticos tienen ecuaciones de estado $U = NCT$, siendo C una constante. Los valores de N y C son iguales para

ambos sistemas. Sus temperaturas iniciales son T_1 y T_2, y vamos a utilizarlos como focos de trabajo llevándolos a una temperatura final común T_f. ¿Cuál es el margen de las posibles temperaturas finales? ¿Qué temperatura final corresponde a la cantidad máxima de trabajo suministrado? ¿Cuál será esta cantidad máxima de trabajo?

El proceso considerado consiste en la extracción de calor del cuerpo de temperatura más alta, la cesión de una parte de este calor al cuerpo de temperatura más baja, y la recuperación del resto en forma de trabajo útil. El cuerpo n.º 1 es análogo al subsistema de la sección 4.5, y el cuerpo n.º 2 es el equivalente al foco de calor reversible.

El primer hecho evidente es que, en un proceso completamente irreversible, en el que no se produce trabajo alguno, la temperatura final será la mayor posible. Si se extrae trabajo, la energía final, y por consiguiente la temperatura final. será menor que aquella. La temperatura final máxima, por tanto, corresponde al caso en el que los dos cuerpos se ponen simplemente en contacto térmico, sin producir trabajo alguno, con lo que se llega a la temperatura $T_f = (T_1 + T_2)/2$.

La temperatura final mínima alcanzable corresponde al suministro de la cantidad máxima posible de trabajo, y está asociada a un proceso reversible.

En un proceso reversible, se extrae una cantidad infinitesimal de calor del cuerpo caliente, se aporta una parte de el al cuerpo frío, y el resto se libera en forma de trabajo. El rendimiento es el dado por la ecuación 4.5. Sin embargo, en la etapa infinitesimal inmediatamente siguiente se encuentra que la temperatura de cada cuerpo se ha modificado por la transmisión de calor que tuvo lugar en la primera etapa infinitesimal. No es posible aplicar simplemente la ecuación 4.5 al proceso global, sino que hemos de recorrerlo, paso a paso, teniendo en cuenta el hecho de que el rendimiento cambia continuamente.

Supongamos que en cierta etapa del proceso el cuerpo más caliente alcanza la temperatura $T^{(1)}$ y el cuerpo más frío alcanza la temperatura $T^{(2)}$. Retiramos una cantidad de calor $-đQ^{(1)}$ del cuerpo más caliente, reduciendo la entropía del mismo en $-dS^{(1)} = -đQ^{(1)}/T^{(1)}$ y descendiendo su temperatura en $-dT^{(1)} = -đQ^{(1)}/NC$. Simultáneamente, aportamos una cantidad de calor $đQ^{(2)}$ al cuerpo más frío, con lo que se aumenta su entropía en $dS^{(2)} = đQ^{(2)}/T^{(2)}$, y se eleva su temperatura en $dT^{(2)} = đQ^{(2)}/NC$. El requerimiento de que la entropía total permanezca inalterada es

$$\frac{đQ^{(1)}}{T^{(1)}} + \frac{đQ^{(2)}}{T^{(2)}} = 0 \tag{4.7}$$

o bien

$$\frac{NC\, dT^{(1)}}{T^{(1)}} + \frac{NC\, dT^{(2)}}{T^{(2)}} = 0 \tag{4.8}$$

Integrando a lo largo del proceso global, podemos ver que $T^{(1)}$ pasa de T_1 a T_f, mientras que $T^{(2)}$ lo hace de T_2 a T_f:

$$\int_{T_1}^{T_f} \frac{dT^{(1)}}{T^{(1)}} = -\int_{T_2}^{T_f} \frac{dT^{(2)}}{T^{(2)}} \tag{4.9}$$

de donde

$$\ln \frac{T_f}{T_1} = -\ln \frac{T_f}{T_2} \tag{4.10}$$

o sea

$$T_f = \sqrt{T_1 T_2} \tag{4.11}$$

Esta es la temperatura final mínima alcanzable.

Debemos encontrar todavía el trabajo realizado. La manera más directa de hacerlo consiste en observar que la energía total final es $U_f = 2NCT_f$, en tanto que la energía original era $U_i = NC(T_1 + T_2)$. La diferencia es el trabajo realizado:

$$\Delta W = NC[T_1 + T_2 - 2\sqrt{T_1 T_2}] \tag{4.12}$$

El lector encontrará instructiva la comprobación de este resultado por integración del trabajo realizado en cada etapa infinitesimal del proceso total.

El problema ilustrativo que hemos desarrollado con tanto detalle tiene una importancia insignificante en sí mismo. El principio del rendimiento de las máquinas térmicas encuentra su aplicación real en el diseño de turbinas de vapor, motores de gasolina, etc. Y, por supuesto, estas máquinas reales no alcanzan nunca el rendimiento de la máquina térmica ideal. Debido a la fricción de sus partes internas y al hecho de que no pueden trabajar tan lentamente como sería preciso para que fuesen verdaderamente cuasiestáticas, aquellas alcanzan raras veces más del 30 o el 40 por 100 del rendimiento termodinámico. Sin embargo, el límite superior de rendimiento, fijado por los principios termodinámicos básicos, es un factor extremadamente importante en los diseños técnicos.

Problemas—Sección 4.6

4.6-1. En el problema ilustrativo del texto, se extrae calor cuasiestáticamente del cuerpo más caliente y se lo introduce cuasiestáticamente en el cuerpo más frío, sin producir trabajo alguno. Calcúlese el aumento irreversible de la entropía total.

4.6-2. Si NC = 2 cal/K para cada uno de los cuerpos del problema ilustrativo, y si $T_1 = 100\,°C$ y $T_2 = 0\,°C$, ¿cuál será el trabajo máximo realizado?

4.6-3. Un sistema mantenido a volumen constante tiene una capacidad calorífica a volumen constante)) $C_v \equiv Nc_v$ que es independiente de la temperatura. El sistema se halla inicialmente a una temperatura T_1, y se dispone de una fuente de calor a la temperatura inferior T_0. Demuéstrese que el trabajo máximo recuperable, cuando el sistema se enfría hasta la temperatura de la fuente, es

$$W = -C_v \int_{T_1}^{T_0} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) dT = C_v \left[(T_1 - T_0) - T_0 \ln \frac{T_1}{T_0}\right]$$

4.6-4. Si la temperatura de la atmósfera es de 5 °C durante un día de invierno y se dispone de 1 kg de agua a 90 °C, ¿cuánto trabajo puede obtenerse? Supóngase que el volumen del agua es constante y que el calor especifico a volumen constante vale 18 cal/mol K y es independiente de la temperatura.

4.6-5. Un cuerpo cuya ecuación de estado es U = NCT se calienta desde la temperatura T_1 hasta T_2 poniéndolo en contacto sucesivo con una serie de fuentes con temperaturas comprendidas entre T_1 y T_2. El cuerpo se hace volver luego a su estado inicial por contacto con una fuente única de temperatura T_1. Calcúlese el cambio de entropia del cuerpo y de las fuentes. ¿Cuál será el cambio total de entropia del sistema global'?

Si el calentamiento inicial se realizase simplemente poniendo el cuerpo en contacto con una única fuente a la temperatura T_2, ¿cuáles serían los diversos cambios de entropia?

4.6-6. Tres cuerpos idénticos cumplen la misma ecuación de estado, U = NCT, con NC = 2 cal/K. Sus temperaturas iniciales son 200, 250 y 540 K. ¿Cuál es la cantidad máxima de trabajo que puede extraerse en un proceso en el que estos tres cuerpos se llevan a una temperatura final común'?

4.6-7. Dos cuerpos tienen una misma capacidad calorifica a volumen constante dada por

$$C_v \equiv Nc_v = A + 2BT$$

donde A = 2 cal/K y B = 0,5 x 10^{-2} cal/K².

Si los cuerpos se hallan inicialmente a temperaturas de 200 y 400 K y se dispone de un foco de trabajo reversible, ¿cuáles serán las temperaturas comunes finales máxima y mínima a que podrán llevarse los dos cuerpos? ¿Cuál es la cantidad máxima de trabajo que puede transferirse al foco de trabajo reversible? En todos los casos debe suponerse que ambos cuerpos se mantienen a volumen constante.

Respuesta: T_{min} = 292 K.

4.6-8. En el intervalo de temperaturas comprendido entre 0 y 100 °C, un sistema particular mantenido a volumen constante tiene una capacidad calorífica de

$$C_v = Nc_v = A + 2BT$$

con A = 1/300 cal/K, y B = 10^{-4} cal/K².

Se dispone de una fuente de calor a 0 °C y un foco de trabajo reversible. ¿Cuál es la cantidad máxima de trabajo que puede transferirse al foco de trabajo reversible cuando el sistema se enfría desde 100 °C a la temperatura de la fuente'?

4.6-9. Un sistema tiene una capacidad calorifica (a volumen constante) de

$$C_v = AT^2$$

donde A = 0.01 cal/K³.

El sistema se encuentra inicialmente a 200 K y se dispone de una fuente térmica a 100 K. ¿Cuál es la cantidad máxima de trabajo que se puede recuperar cuando se enfría el sistema hasta la temperatura de la fuente?

4.7 Máquinas frigoríficas y bombas de calor

La función útil de una máquina térmica es realizar trabajo, lo que hace extrayendo calor de un sistema de temperatura alta y comunicando una parte del mismo a un sistema de temperatura más baja. Supóngase que hacemos funcionar dicha máquina en sentido contrario: se extrae calor del sistema de temperatura baja, se toma trabajo de un agente externo, y la suma de estas energías se comunica en forma de calor al sistema caliente. En este caso, se supone que tanto el sistema caliente como el frío son focos de calor reversibles. Tal operación puede ser útil de dos maneras. Si el propósito es enfriar más el sistema frío, el dispositivo es una ***máquina frigorífica***. Si la finalidad es calentar más el sistema caliente, el dispositivo recibe el nombre de ***bomba de calor.*** Básicamente, las máquinas térmicas, las máquinas frigoríficas y las bombas de calor, son dispositivos idénticos, que se hacen trabajar con finalidades diferentes. pero sometidos a los mismos principios fundamentales.

Consideremos en primer lugar la máquina frigorífica. El sistema frío, del que se extrae calor, es el «interior» de la máquina frigorifica. El sistema caliente, al que se suministra calor, es el «exterior» de la máquina, usualmente la atmósfera. El trabajo que tiene que ser suministrado por el agente externo es el que penosamente compramos a la compañía eléctrica. Evidentemente, desearíamos que este trabajo, que hemos de pagar, fuese lo más pequeño posible. Así, pues, nuestro deseo es minimizar el trabajo absorbido, o, en términos algebraicos, maximizar el trabajo realizado (intrínsecamente negativo). Admitiremos también que la operación óptima se consigue por un proceso reversible.

Aunque el análisis de la sección 4.6 es aplicable en este caso, el rendimiento allí deducido no constituye una medida interesante del funcionamiento de la máquina frigorífica. Lo que queremos averiguar es el número de calorías extraído del sistema frío por cada caloría de la compañía eléctrica. El ***coeficiente de eficiencia de la máquina frigorífica***, ε_r, se define como la relación del calor extraído al trabajo absorbido.

Para adaptar el análisis de la sección 4.5 a la máquina frigorífica, representaremos el subsistema de dicha sección por el superíndice h. La temperatura T^h de este sistema es mayor que T^c, pero $đQ^h$ debe considerarse ahora como cantidad positiva y $đQ^c$ como negativa. La ecuación 4.5 muestra que el trabajo realizado $đW'$ es negativo, como era de esperar. La energía $-đQ^c$ se extrae del sistema frío, la energía $-đW'$ se toma del foco de trabajo reversible, y la energía $đQ^h = -đQ^c - đW'$ se comunica al sistema caliente. La condición de reversibilidad exige que

$$\frac{đQ^c}{T^c} + \frac{đQ^h}{T^h} = 0 \tag{4.13}$$

o sea

$$\frac{đQ^c}{T^c} - \frac{đQ^c + dW'}{T^h} = 0 \tag{4.14}$$

El coeficiente de eficiencia de la máquina frigorifica es, por consiguiente,

$$\varepsilon_r \equiv \frac{-đQ^c}{-đW'} = \frac{T^c}{T^c - T^h} \tag{4.15}$$

Si la temperatura es la misma en los dos sistemas, el coeficiente de eficiencia de la máquina frigorífica se hace infinito: no se requiere entonces trabajo alguno para comunicar calor de un sistema al otro. El coeficiente de eficiencia se hace progresivamente menor a medida que la temperatura T^c de la máquina frigorífica disminuye con relación a T^h. Y si la temperatura de la máquina frigorífica se aproxima a cero, el coeficiente de eficiencia se anula también progresivamente (suponiendo T^h fija). Por tanto, se requieren cantidades enormes de trabajo para extraer incluso cantidades insignificantemente pequeñas de calor de un sistema próximo a $T^c = 0$.

Prestemos ahora nuestra atención a la bomba de calor. En este caso pretendemos calentar un sistema moderadamente caliente, extraer cierta cantidad de calor de un sistema frio y consumir también cierta cantidad de trabajo de un foco de trabajo reversible. En un caso práctico, el sistema caliente puede ser el interior de una vivienda en invierno, el sistema frio es el ambiente exterior y la fuente de trabajo reversible es de nuevo la compañía eléctrica. En efecto, podemos calentar nuestra vivienda quitando la puerta de la nevera y encajando la máquina en una ventana abierta. El interior de la nevera queda expuesto al aire del exterior, y la máquina intenta (con éxito insignificante) enfriar más el ambiente externo. El calor extraído de esta enorme fuente, junto con la energía adquirida de la compañía eléctrica, es introducido directamente al interior de la habitación desde el serpentín de refrigeración situado en la parte posterior de la nevera. A pesar del hecho de que un frigorífico doméstico ordinario no tendría capacidad. de esta manera, para calentar realmente mas que una habitación pequeñísima, el principio es correcto, y existen en el comercio bombas de calor utilizables para calefacción industrial y doméstica.

El *coeficiente de efciencia de la bomba de calor*, ε_p, es la relación entre el calor suministrado al sistema caliente y el trabajo extraído de la fuente de trabajo reversible:

$$\varepsilon_p = \frac{đQ^h}{-đW} = \frac{T^h}{T^h - T^c} \tag{4.16}$$

Problemas—Sección 4.7

4.7-1. Las temperaturas más bajas que se han alcanzado son del orden de 0,001 K. Si el precio de la energía cs 3,63 Pta/kw h, jcuánto costará, como mínimo, extraer una cantidad de calor de 1 cal de un sistema a 0,001 K? (El ((sistema caliente)) es la atmósfera.)

4.7-2. Una vivienda debe mantenerse a 21 °C y la temperatura exterior es de 10°C. Un método de calefacción de la vivienda consiste en adquirir trabajo de la compañía eléctrica y convertirlo directamente en calor: éste es el método utilizado por los radiadores eléctricos comunes de las viviendas. Alternativamente, el trabajo adquirido puede utilizarse para hacer funcionar una bomba de calor. ¿Cuál es la relación de costes si la bomba de calor alcanza el coeficiente de eficiencia termodinámico ideal?

4.7-3. Un frigorífico doméstico se mantiene a una temperatura de 2 °C. Cada vez que se abre la puerta, y se colocan en su interior artículos a la temperatura ambiente, se introduce un promedio de 50 kcal, produciéndose solamente, sin embargo, un pequeño cambio en la

iemperatura del frigorífico. La puerta se abre 15 veces al día, y el frigorífico opera al 15 por 100 del coeficiente de eficiencia ideal. El coste de la energía es 3,63 Pta/kw h. ¿Cuál es el importe de la factura mensual correspondiente al funcionamiento de este frigorífico?

4.7-4. Se extrae calor de un baño de helio líquido a una temperatura de 4.2 K. La fuente de alta temperatura es un baño de nitrógeno líquido a 77.3 K. ;Cuántas calorías se introducen en forma de calor en el baño de nitrógeno por cada caloría extraída del baño de helio?

4.7-5. Supóngase que un cierto cuerpo tiene por ecuación de estado $U = NCT$, con $NC = 2$ cal/K, y supóngase también que esta ecuación de estado es válida en todo el campo de temperaturas comprendido entre 0,5 K y la temperatura ambiente. ¿Qué cantidad de trabajo tiene que consumirse para enfriar este cuerpo desde la temperatura ambiente (300 K) a 0,5 K, utilizando la atmósfera como fuente caliente?

4.7-6. Se deja expandir isotérmicamente un mol de un gas ideal monoatómico desde un volumen inicial de 10 litros a un volumen final de 15 litros, manteniéndose la temperatura a 400 K. El trabajo realizado se utiliza para poner en funcionamiento un frigorífico termodinámico que opera entre fuentes de temperaturas de 200 y 300 K. ¿Cuál es la cantidad máxima de calor extraída de la fuente de temperatura baja'?

4.8 El ciclo de Carnot

Hemos visto que en un proceso en el que se extrae calor de un sistema caliente, se inyecta parcialmente en un sistema frío, y el resto se utiliza como trabajo, el trabajo liberado es máximo si el proceso es reversible. Vamos a describir ahora el ciclo de Carnot, que es un procedimiento específico por el cual pueden conseguirse estas transferencias reversibles de calor y trabajo.

Para realizar el proceso requerido introduciremos un ((sistema auxiliar)), además de los dos focos de calor reversibles y de la fuente de trabajo reversible. El sistema auxiliar es, de hecho, una herramienta. y al final del proceso queda exactamente en el mismo estado en que se encontraba al comienzo. Es esta naturaleza cíclica del proceso dentro del sistema auxiliar lo que se refleja en el nombre de «ciclo» de Carnot.

En general, el sistema auxiliar puede ser un sistema magnético, un sistema eléctrico o cualquier otro tipo de sistema termodinámico. Consideraremos una forma representativa del ciclo de Carnot, en la que el sistema auxiliar es un gas contenido en un cilindro provisto de un pistón móvil.

Supondremos además transitoriamente que los sistemas caliente y frío no son sólo focos de calor reversibles, sino también fuentes de calor reversibles. Esta restricción nos permite simplemente considerar transferencias de calor y trabajo finitas en lugar de transferencias infinitesimales. Más adelante consideraremos ciclos de Carnot infinitesimales entre focos de calor reversibles distintos de las fuentes.

El ciclo se realiza en cuatro etapas. Los cambios de temperatura y entropía del sistema auxiliar se representan gráficamente para cada una de estas etapas en la figura 4.7.

1. El sistema auxiliar, que originalmente se halla a la misma temperatura T^h que la fuente caliente. se pone en contacto con ella y con el foco de trabajo rever-

sible, y se expande isotérmicamente. En este proceso se produce un trasvase de calor desde la fuente caliente al sistema auxiliar, así como una transferencia de trabajo ($\int P\,dV$) desde el sistema auxiliar al foco de trabajo reversible. Esta es la etapa isotérmica $A \rightarrow B$ de la figura 4.7.

2. El sistema auxiliar, ahora en contacto solamente con el foco de trabajo reversible, se expande adiabáticamente hasta que su temperatura desciende hasta la de la fuente fria. Se produce una transferencia adicional de trabajo desde el sistema auxiliar al foco de trabajo reversible. El proceso adiabático cuasiestático tiene lugar a un valor constante de la entropía del sistema auxiliar, como en $B \rightarrow C$ en la figura 4.7.

3. El sistema auxiliar se comprime isotérmicamente mientras está en contacto con la fuente fria y el foco de trabajo reversibie. Esta compresión se continúa hasta que la entropía del sistema auxiliar alcanza su valor inicial. Durante este proceso, se produce una transferencia de trabajo desde el foco de trabajo reversible al sistema auxiliar, y una transferencia de calor desde el sistema auxiliar a la fuente fría. Esta es la etapa $C \rightarrow D$ de la figura 4.7.

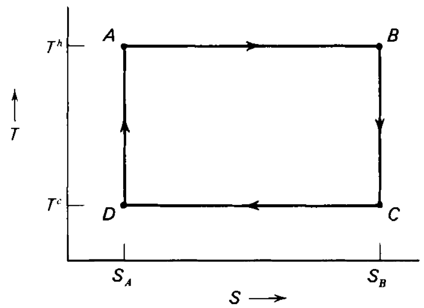


Fig. 4.7 Diagrama T-S para el sistema auxiliar en el ciclo de Carnot.

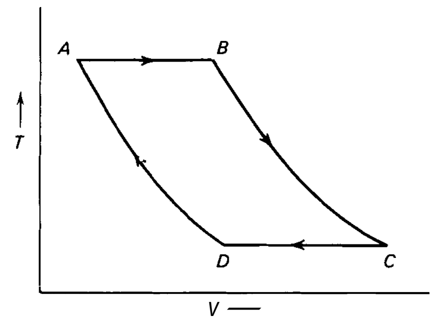


Fig. 4.8 Diagrama T-V para el sistema auxiliar en el ciclo de Carnot.

4. Por último, el sistema auxiliar se comprime adiabáticamente y consume trabajo procedente del foco de trabajo reversible. La compresión lleva el sistema auxiliar a su estado inicial y completa el ciclo. Nuevamente, la entropía del sistema auxiliar permanece constante (de D a *A* en la figura 4.7).

El calor extraído de la primera fuente en el proceso 1 es $T^h AS$, y el transferido a la segunda en el proceso 3 es $T^c AS$. La diferencia $(T^h - T^c)AS$ es el trabajo neto transferido al foco de trabajo reversible en el ciclo completo. En el diagrama de la figura 4.7, el calor $T^h AS$ extraído de la primera fuente está representado por el área ABS_BS_A; el calor cedido a la segunda queda representado por el área CDS_AS_B; y el trabajo neto realizado está representado por el área *ABCD*. El rendimiento es la relación del área *ABCD* al área ABS_BS_A, o sea $(T^h - T^c)/T^h$.

El ciclo de Carnot puede representarse en algunos otros diagramas, tales como el diagrama P-*V*, el *T*-V o el μ-*S*. La representación en el diagrama T-V se muestra en la figura 4.8. Ea forma precisa de la curva *BC*, que representa la dependencia de T con respecto a V en una expansión adiabática (isoentrópica) podría deducirse de la ecuación de estado $T = T(s, v)$.

Si los sistemas caliente y frío son simplemente focos de calor reversibles y no fuentes, el ciclo de Carnot tiene que realizarse en etapas infinitesimales. El calor extraído del sistema caliente en el proceso 1 es entonces $T^h\,dS$ en lugar de $T^h AS$, y análogamente para las otras etapas. Evidentemente, no hay diferencia alguna en los resultados esenciales.

En el apéndice F se describen algunos otros procesos cíclicos comunes y prácticos.

Problemas—Sección 4.8

4.8-1. Suponiendo que el sistema auxiliar en el ciclo de Carnot es un gas monoatómico ideal, con una ecuación fundamental como la dada en la sección 3.4, hállese la forma de las curvas BC y *DA* de la figura 4.8.

4.8-2. Suponiendo que el sistema auxiliar del ciclo de Carnot es un gas monoatómico ideal. represéntese gráficamente el ciclo en el diagrama P-V.

4.8-3. Descríbase el funcionamiento del ciclo de Carnot como máquina frigorífica. Represéntese gráficamente su coeficiente de eficiencia.

4.8-4. Describase la operación del ciclo de Carnot como bomba de calor. Represéntese gráficamente su coeficiente de eficiencia.

4.9 Mensurabilidad de la temperatura

El ciclo de Carnot no sólo ilustra el principio general de los procesos reversibles como procesos de trabajo máximo, sino que nos proporciona un método práctico para la medida de la temperatura. Recordemos que la entropia se introdujo simplemente como una función abstracta, cuyos valores máximos determinan los estados de equilibrio. Se definió después la temperatura en términos de una derivada parcial

de esta función. Está claro que tal definición no proporciona un método operativo para una medida práctica de la temperatura y que es necesario, por consiguiente, que tal procedimiento se formule explícitamente. La importancia de este problema es evidente si recordamos que la utilidad de la termodinámica depende de la determinación empírica de las ecuaciones fundamentales. a las que puede aplicarse luego el formalismo termodinámico. La forma más adecuada de llevar a cabo la determinación empírica de la ecuación fundamental de un sistema dado consiste en establecer empíricamente las ecuaciones de estado, y ello implica la medida experimental directa de la temperatura.

Ahora bien, en nuestro estudio del rendimiento de las máquinas térmicas hemos visto que el rendimiento de una máquina que trabaja conforme a procesos reversible entre dos sistemas, de temperaturas T^h y T^c, es

$$\varepsilon_e = 1 - T^c/T^h \tag{4.17}$$

El rendimiento de la máquina térmica se define en términos de las cantidades de calor y trabajo puestas en juego, y por consiguiente es susceptible de medición en la práctica. Así. el ciclo de Carnot nos proporciona un método práctico de medida del cociente de dos temperaturas.

Desgraciadamente, los procesos reales no son nunca verdaderamente cuasiestáticos, por lo que las máquinas reales no exhiben nunca por completo el rendimiento de una máquina teórica. Por esta razón, la relación entre dos temperaturas dadas tiene que determinarse realmente en función del rendimiento máximo límite de todas las máquinas reales; pero ésta es una dificultad de orden práctico, no de carácter fundamental.

La aseveración de que la relación de temperaturas es una cantidad mensurable equivale a afirmar que la escala de temperatura está determinada salvo una constante multiplicativa arbitraria. Puede asignarse discrecionalmente una temperatura a algún sistema estándar elegido arbitrariamente, y las temperaturas de todos los demás sistemas quedan entonces determinadas univocamente, con valores directamente proporcionales a la temperatura elegida para el sistema de referencia.

La elección del sistema estándar, y la asignación arbitraria de una temperatura determinada al mismo. se ha expuesto en la sección 2.6. Recordaremos que la asignación del número 273,16 a un sistema formado por hielo, agua y vapor en equilibrio mutuo, conduce a la escala de temperatura Kelvin absoluta. Un ciclo de Carnot que opere entre este sistema y otro cualquiera determina el cociente entre la segunda temperatura y 273,16 K, y por consiguiente determina la segunda temperatura en la escala Kelvin absoluta.

La termometria práctica emplea generalmente termómetros secundarios, cuya calibración retorna finalmente al método del ciclo de Carnot que hemos descrito. Un termómetro «práctico» representativo es el termómetro de gas ideal. Supongamos que disponemos de un sistema cuya ecuación de estado es

$$PV = NRT \tag{4.18}$$

Como P, V y N son medibles, T se obtiene fácilmente. En consecuencia, para medir la temperatura de cualquier sistema dado, pondremos simplemente una muestra de nuestro gas ideal en equilibrio térmico con él, y utilizaremos luego la ecuación

4.18 para calcular la temperatura. La cuestión crítica, sin embargo, es ésta: ¿cómo sabemos inicialmente que nuestro gas obedece la ecuación 4.18 como ecuación de estado? La comprobación de la ecuación de estado exige medidas de P, V, N y T, y la medida de la temperatura ha de realizarse por algún método fundamental que no se base en la ecuación 4.18. Podemos conjeturar que se utiliza inicialmente el método del ciclo de Carnot para comprobar la ecuación 4.18, y después de ello el gas ideal puede ser utilizado como un termómetro secundario más cómodo.

En la práctica, se encuentra que los gases reales tienen ecuaciones de estado que se desvían de la ecuación 4.18. y es necesario hacer las correcciones correspondientes en los termómetros de gas. Es preciso hacer también todo tipo de correcciones que tengan en cuenta la dilatación o contracción del recipiente que contiene el gas, la absorción en las paredes del recipiente y muchos otros efectos huidizos que afectan a las medidas de alta precisión.

Las ecuaciones de estado de otros sistemas proporcionan también métodos convenientes de medida de la temperatura. Tanto el alcohol como el mercurio se confinan en tubos capilares, en los cuales sus cambios de volumen son fácilmente observados, y se utilizan para indicar la temperatura. Frecuentemente se utiliza también la dilatación de los metales sólidos, como en las láminas bimetálicas que accionan los termostatos domésticos.

4.10 Método T* para bajas temperaturas

A bajas temperaturas, del orden de 1 K o inferiores, la medida de la temperatura se hace particularmente dificil. Cierto número de efectos concurren para hacer dificultosa esta región. Las transferencias de calor implicadas en los ciclos de Carnot se hacen embarazosamente pequeñas y difíciles de medir. Todos los gases reales se condensan en sus fases líquida o sólida, y los procesos naturales se hacen lentos, por lo que el equilibrio térmico es difícil de alcanzar o mantener. Sin embargo, existe un método de extrapolación de la escala de temperaturas altas a la región de baja temperatura, corrientemente denominado *método T**. Debido a su importancia en la fisica de bajas temperaturas, y por su relación con la estructura teórica de la termodinámica, vamos a describir una forma representativa del método.

Supóngase que adoptamos cierto sistema como termómetro, a pesar del hecho de que no conocemos su ecuación de estado en la región de bajas temperaturas. El sistema utilizado la mayoría de las veces es una sal paramagnética, pero nosotros vamos a considerar aquí un fluido compresible en el interior de un cilindro provisto de un pistón móvil. Definiremos una *temperatura estrella, T**, como directamente proporcional al volumen para cierta presión particular especificada. eligiendo la constante de proporcionalidad que hace que la temperatura estrella coincida con la verdadera a la temperatura mínima a la que ésta pueda medirse convenientemente con exactitud. La temperatura estrella puede medirse entonces fácilmente en el margen de bajas temperaturas, y el problema se reduce a convertir las temperaturas estrella en temperaturas verdaderas. La temperatura estrella se introduce realmente como una especie de instrumento de contabilidad: sirve simplemente para clasificar los estados cuya temperatura verdadera ha de medirse.

Consideremos el diagrama T-P de la figura 4.9. La ordenada es la escala de temperatura, medida en temperatura verdadera por encima de T_0 y en temperatura estrella por debajo de T_0. Las dos escalas coinciden en T_0, esto es, $T_0 = T_0^*$. Vamos a intentar encontrar la relación existente entre ambas temperaturas por debajo de T_0 a lo largo de la línea P = O. La línea de presión cero es particularmente interesante porque, para líquidos y sólidos, la presión atmosférica es insignificantemente pequeña (en un sentido que resultara evidente inmediatamente) y por su analogía magnética con el campo magnético externo cero.

Supongamos ahora por un momento que podemos establecer una escala de entropía a lo largo de la línea P = O. Demostraremos primero que esta escala de entropía nos permite trasladar la escala T_0^* a la escala T, y trataremos luego de demostrar cómo puede establecerse la escala de entropía propiamente dicha.

Suponiendo que conocemos la entropía molar s de nuestra sustancia termométrica en función de T* para P cero, recordaremos que

$$du = T\,dS - P\,dv \tag{4.19}$$

que se reduce, a lo largo de la línea P = O, a

$$du = đQ = T ds \tag{4.20}$$

o sea

$$\left(\frac{du}{dT^*}\right)_{P=0} = \left(\frac{đQ}{dT^*}\right)_{P=0} = T\left(\frac{ds}{dT^*}\right)_{P=0} \tag{4.21}$$

La captidad $(đQ/dT^*)_{P=0}$ es el calor específico, medido en la escala de temperatura estrella, y es una cantidad medible. Adoptaremos la notación usual

$$\left(\frac{đQ}{dT^*}\right)_{P=0} = c_P^* \tag{4.22}$$

de donde

$$T = c_P^*\left(\frac{ds}{dT^*}\right)_{P=0} \tag{4.23}$$

El conocimiento de s en función de T*, para P = 0, nos permite, por consiguiente, evaluar T.

Por supuesto, tenemos que demostrar todavía que puede establecerse una escala de entropía a lo largo de la línea P = O. Consideremos un punto representativo tal como (O, T_1^*) en la figura 4.9. Partiendo de este estado y realizando un proceso adiabatico cuasiestático, podemos seguir la curva $s = s_1$, a lo largo de la cual la entropía permanece constante. La entropía en el punto (0, T_1^*) es. por tanto, igual a la entropía en (P,, T_0). Podemos decir ahora con justificación que el punto (P_1, T_0) se encuentra en la región de la escala de temperatura establecida y que puede, por tanto, admitirse que se puede llegar a conocer su entropía por procedimientos

convencionales. De este modo queda completada la demostración del establecimiento de la escala T en la región de bajas temperaturas.

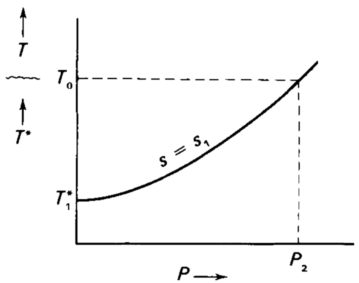


Fig. 4.9 Diagrama T-P para el método T^* de medida de bajas temperaturas

Sin embargo, para hacer totalmente explícita la demostración, describiremos un método de evaluación de la entropía en el punto (P_2, T_0). Para establecer la escala de entropía, supondremos que se conoce la entropía en un punto conveniente; elegiremos el punto (O, T_0) y asignaremos al mismo la entropía s_0. Entonces, la entropía s_1 en (P_2, T_0) será

$$s_1 = s_0 + \int_0^{P_2} \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_{T=T_0} dP \tag{4.24}$$

Un método para evaluar el integrando consistiría en escribir

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_{T=T_0} = \frac{1}{T_0}\left(\frac{đQ}{dP}\right)_{T=T_0} \tag{4.25}$$

La evaluación del calor absorbido por unidad de incremento de presión en cada punto situado a lo largo de la línea $T = T_0$ nos permitiría realizar la integración numérica o gráfica en la ecuación 4.24, evaluando así s_1.

Un método más cómodo de cálculo del integrando en la ecuación 4.24 se basa en las igualdades a que se ha hecho referencia en la sección 3.5. Por la igualdad 1.50, la ecuación 4.24 puede presentarse en la forma particularmente conveniente

$$s_1 = s_0 - \int_0^{P_2} v\alpha \, dP \tag{4.26}$$

La medida del volumen molar y del coeficiente de dilatación a a lo largo de la línea horizontal desde (O, T_0) a $(P,, T_0)$ en la figura 4.9, y la integración numérica o gráfica, nos permiten nuevamente evaluar s_1.

Resumiendo, por la ecuación 4.24 o 4.26 se evalúa s_1, la entropía en un punto cualqdiera $(0, T_1^*)$. Establecida de esta forma una escala de entropía a lo largo de la línea $P = 0$, por la ecuación 4.23 se evalúa la temperatura verdadera T en cualquier punto situado a lo largo de esta linea. El método T* es sumamente útil en la física de bajas temperaturas, si bien son variables magnéticas las que desempeñan usualmente los papeles de las variables mecánicas P y V de nuestra discusión.

5

Formulaciones alternativas y transformaciones de Legendre

5.1 Principio de energía mínima

El principio de entropía máxima, que es el principio fundamental de la termodinámica, ha sido desarrollado en una gran parte de su contenido esencial en los capítulos anteriores. Con esto no queremos decir que hayamos expuesto ya todo aquello que es fundamental en termodinámica: por el contrario, la mayoría de las conclusiones Útiles de la termodinámica no se han mencionado aún. Pero hemos establecido los principios básicos, y hemos ilustrado cómo pueden obtenerse deducciones físicas a partir de la condición de equilibrio $dS = 0$. Otras deducciones de gran importancia se siguen del criterio de estabilidad $d^2S < 0$ y del postulado de Nernst (según el cual $S = 0$ para $T = 0$), pero el carácter general de la deducción iermodinámica se ha aclarado bastante. Antes de proceder a nuevos desarrollos, pensamos que es conveniente reformular todo lo que hemos expuesto hasta aquí, en una representación alternativa matemáticamente equivalente. Más tarde, en las secciones siguientes, presentaremos algunas otras reformulaciones. Se encontrará que cada una de estas formulaciones alternativas es particularmente conveniente en tipos particulares de problemas. Sólo cuando hayamos expuesto todas las representaciones equivalentes del formalismo termodinámico básico procederemos al desarrollo ulterior de la teoría.

La peculiar multiplicidad de formulaciones y reformulaciones del formalismo iermodinámico básico es la responsable de la aparente complejidad de una materia que en su forma más simple es absolutamente sencilla. La estructura teórica desarrollada en los tres primeros capítulos es realmente sencilla, y convendrá que el lector tenga constantemente presente el hecho de que los diversos capítulos que siguen simplemente rehacen esta estructura teórica sencilla.

La ecuación fundamental de un sistema termodinámico puede escribirse tanto con la entropía como con la energía como variable dependiente. Esta posibilidad de intercambiar los papeles de la energía y de la entropía sugiere la primera reformulación del formalismo termodinámico. En esta nueva exposición, se demuestra que el principio de entropía máxima es equivalente a un principio de energía mínima y queda reemplazado por éste. Mientras que el principio de entropía máxima

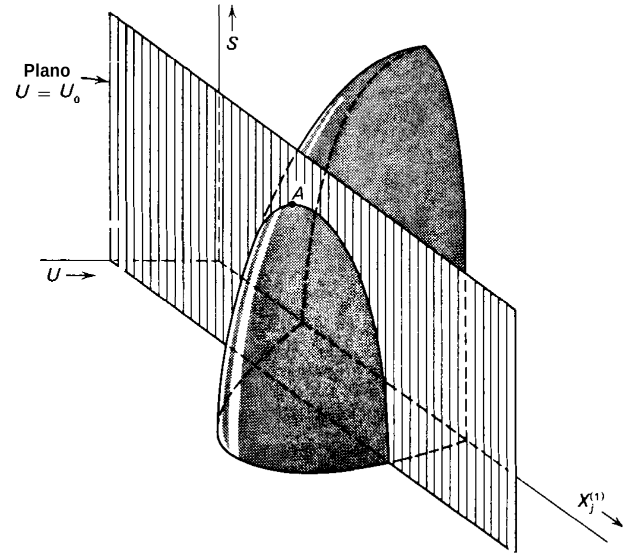


Fig. 5.1 El estado de equilibrio *A* interpretado como punto de S máxima para U constante.

caracteriza el estado de equilibrio como aquel que posee la entropía máxima para una energía total dada, el principio de energía mínima lo caracteriza como el estado que posee la energía mínima para una entropía total dada.

En la figura 5.1 se representa una parte del espacio de configuración termodinámico correspondiente a un sistema compuesto, como el considerado en la sección 4.1. Los ejes identificados por S y U corresponden a la entropía y energía totales del sistema compuesto, y el eje identificado por $X_j^{(1)}$ corresponde a un parámetro extensivo particular del primer subsistema. Otros ejes, no representados explícitamente en la figura, son $U^{(1)}$, X„ y otros pares $X_k^{(1)}$, X_k.

La energía total del sistema compuesto es una constante determinada por la condición de cierre. La representación geométrica de esta condición de cierre es el requerimiento de que el estado del sistema se encuentre en el plano $U = U$, de la figura 5.1. La ecuación fundamental del sistema esta representada por la superficie que se muestra, y el punto representativo del sistema tiene que encontrarse, por tanto. en la curva de intersección del plano y la superficie. Si el parámetro $X_j^{(1)}$ no está sometido a ninguna ligadura, el estado de equilibrio es aquel estado particular que maximiza la entropia a lo largo de la curva permitida; esto es, el estado identificado por el punto *A* en la figura 5.1.

La representación alternativa del estado de equilibrio *A* como un estado de energía mínima para una entropia dada se ilustra en la figura 5.2. Se hace pasar por el punto de equilibrio *A* el plano $S = S$,. que determina una curva de intersección con la superficie fundamental. Esta curva está constituida por una familia de estados de entropia constante, y el estado de equilibrio *A* es el estado que minimiza la energía a lo largo de esta curva.

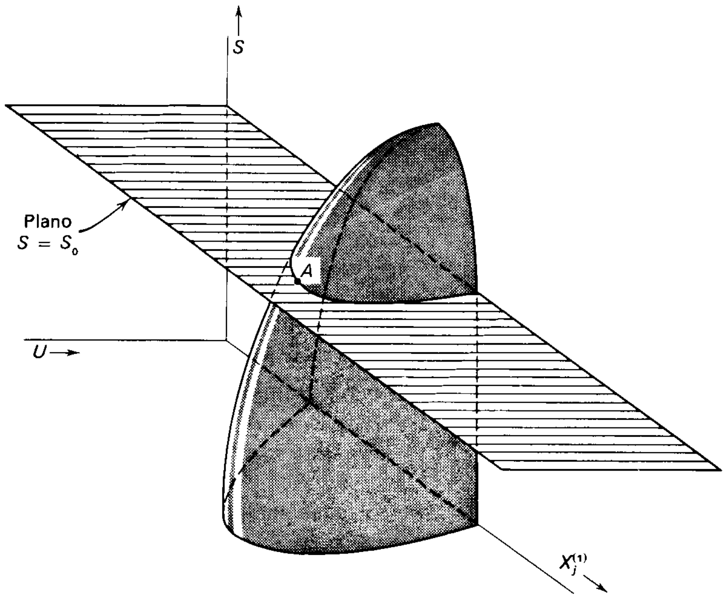


Fig. 5.2 El estado de equilibrio A interpretado como punto de U mínima para S constante.

La equivalencia de los principios de entropía máxima y de energía mínima se basa evidentemente en el hecho de que la forma geométrica de la superficie fundamental es en general como la que se muestra en las figuras 5.1 y 5.2. Como se ha expuesto en la sección 4.1, la forma de la superficie representada en las figuras viene determinada por los postulados de que $\partial S/\partial U > 0$ y de que U es una función continua y uniforme de S; estos postulados analíticos, por consiguiente, son las condiciones fundamentales para la equivalencia de los dos principios.

En resumen, hemos hecho plausible, aunque no la hemos demostrado todavía, la equivalencia de los dos principios siguientes:

Principio de entropía máxima. *El valor de equilibrio de cualquier parametro iriierno sin ligadura es tal que hace máxima la entropía para el vulor dado de la energía interna total.*

Principio de energía mínima. *El valor de equilibrio de cualquier parametro interno sin ligadura es tal que hace mínima la energía para el valor dado de la entropia total.*

Para demostrar la equivalencia de los dos criterios extremales, demostraremos simplemente que si la energia *no* fuese mínima la entropía no podría ser máxima en el equilibrio.

Supongamos que la energía no tuviese el valor mínimo posible compatible con la entropía dada. Retiremos energia del sistema en forma de trabajo, manteniendo la entropía constante. A continuación devolvamos esta energía al sistema en forma

de calor. La entropía del sistema aumentará necesariamente, de acuerdo con la relación cuasiestática $đQ = T\,dS$. El sistema recuperará su energia original, pero con una entropía mayor. Como esto es incompatible con el requerimiento de que el estado original sea el estado de entropía máxima. hemos llegado a una inconsistencia que demuestra que el estado de equilibrio original es el estado de energía mínima para la entropía dada.

Como ya se ha indicado, el hecho de que formalmente la misma situación pueda describirse por los dos criterios extremales es análogo al problema isoperimétrico en geometría. Así, un círculo puede identificarse, bien como la figura bidimensional de área máxima para un perímetro dado, o bien como la figura bidimensional de perímetro mínimo para un área dada.

Los dos criterios extremales alternativos que caracterizan un círculo son completamente equivalentes, y cualquiera de ellos es aplicable a todos los círculos. Sin embargo, dichos dos criterios sugieren dos maneras diferentes de generar un círculo. Supongamos que se nos da un cuadrado y deseamos deformarlo continuamente para generar un círculo. Podemos mantener su área constante y dejar que su curva limite se contraiga como si se tratara de una banda de caucho. De este modo generamos un círculo como figura de perímetro mínimo para el área dada. Recíprocamente, podríamos mantener el perímetro del cuadrado dado constante y dejar que aumentase el área, obteniendo así un círculo (diferente), como figura de área máxima para el perímetro dado. Después de obtenerse cada uno de estos círculos, *ambos* satisfacen las dos condiciones extremales para sus valores finales de área y perímetro.

La situación física relativa a un sistema termodinámico guarda una estrecha analogía con la situación geométrica descrita. Todo estado de equilibrio puede identificarse como el estado de entropía máxima para una energía dada, o como el estado de energía mínima para una entropía dada. Pero, a pesar de su equivalencia, estos dos criterios sugieren dos formas diferentes de alcanzar el equilibrio. Como ilustración específica de estas dos vías de acceso al equilibrio, consideremos un pistón originalmente fijo en un punto de un cilindro aislado. Queremos llevar el sistema al equilibrio eliminando la ligadura impuesta sobre la posición del pistón. Podemos eliminar simplemente la ligadura y dejar que el equilibrio se establezca espontáneamente por sí mismo; la entropía aumentará y la energía se mantendrá constante por la condición de clausura. Este es el proceso sugerido por el principio de entropía máxima. Pero también podemos permitir que el pistón se mueva muy lentamente. realizando trabajo sobre un agente externo hasta que aquél haya llegado a la posición que iguala la presión en sus dos caras. Durante este proceso se extrae energía del sistema, pero su entropía permanece constante (el proceso es cuasiestático y sin intercambio calorífico). Este es el proceso sugerido por el principio de energia mínima. El hecho esencial que deseamos subrayar es que *con independencia de que el equilibrio se alcance por uno u otro de estos dos procesos, o por cualquier otro posible, el estado de equilibrio final satisface ambas condiciones extremales.*

Finalmente, ilustraremos el principio de energía mínima utilizándolo en lugar del principio de entropía máxima para resolver el problema del equilibrio térmico que se trató en la sección 2.4. Consideremos un sistema compuesto aislado provisto de una pared interna diatérmica impermeable y rígida. El calor puede fluir libre-

mente entre los dos subsistemas, y queremos encontrar el estado de equilibrio. **La** ecuación fundamental en la representación energética es

$$U = U^{(1)}(S^{(1)}, V^{(1)}, N_1^{(1)}, \ldots) + U^{(2)}(S^{(2)}, V^{(2)}, N_1^{(2)}, \ldots) \tag{5.1}$$

Todos los parámetros de volumen y números de moles son constantes y conocidos. Las variables que hemos de calcular son $S^{(1)}$ y $S^{(2)}$. Ahora bien, a pesar del hecho de que el sistema está realmente aislado y de que la energía total está fijada, el estado de equilibrio puede caracterizarse como aquel estado que haría mínima la energía si estuvieran permitidos los cambios energéticos. El cambio virtual de energía total asociado con los intercambios caloríficos virtuales que se verifican en los dos subwstemas es, por diferenciación de la ecuación 5.1,

$$dU = T^{(1)}\,dS^{(1)} + T^{(2)}\,dS^{(2)} \tag{5.2}$$

La condición de energia mínima establece que $dU = 0$, sometida a la condición de constancia de la entropia total:

$$S^{(1)} + S^{(2)} = \text{constante} \tag{5.3}$$

de donde

$$dU = (T^{(1)} - T^{(2)})\,dS^{(1)} = 0 \tag{5.4}$$

llegándose a la conclusión de que

$$T^{(1)} = T^{(2)} \tag{5.5}$$

El principio de energía mínima nos permite llegar así a la misma condición de equilibrio térmico que encontramos anteriormente utilizando el principio de entropía máxima.

La ecuación 5.5 es una ecuación en $S^{(1)}$ y $S^{(2)}$. Como segunda ecuación puede resultar muy conveniente la 5.1, en la que la energia total U es conocida y solamente son incógnitas $S^{(1)}$ y $S^{(2)}$. Las ecuaciones 5.1 y 5.5, en principio, permiten una solución completamente explícita del problema.

Problemas—Sección 5.1

5.1-1. Un mol de un gas ideal monoatómico y dos moles de un gas ideal diatómico (con $U = \frac{5}{2}NRT$) forman los dos subsistemas de un sistema compuesto con una pared interna diatérmica impermeable y rígida. Los volúmenes de los subsistemas son, respectivamente 2 x 10'' y 3 x 10^4 cm^3. La energía total del sistema compuesto es 2500 cal. Determínese el estado de equilibrio. ¿Cuál es la presión en cada subsistema, y cuál la temperatura?

5.1-2. Resuélvase el problema de la sección 2.7 utilizando el principio de energía mínima.

5.1-3. Resuélvase el problema de la sección 2.8 utilizando el principio de energia mínima.

5.2 Transformaciones de Legendre

En las dos representaciones, energética y entrópica, los parámetros extensivos son las variables matemáticamente independientes, en tanto que los parámetros intensivos aparecen como conceptos derivados. Esta situación está en contraste directo con la situación práctica dictada por la comodidad en el laboratorio. El experimentador encuentra frecuentemente que los parametros intensivos son los que se pueden medir y controlar más fácilmente, y por consiguiente es verosímil pensar en los parámetros intensivos como variables operativamente independientes y en los parámetros extensivos como magnitudes operativamente derivadas. El ejemplo extremo de esta situación está representado por las variables conjugadas entropia y temperatura. No existen instrumentos prácticos para la medida y el control de la entropía, mientras que los termómetros y los termostatos, para la medida y el control de la temperatura, son equipos comunes en el laboratorio. Por esta razón se presenta la interrogante de si es posible replantear el formalismo matemático de tal manera que los parámetros intensivos reemplacen a los extensivos como variables matemáticamente independientes. Veremos que, en efecto, tal replanteo es posible y que conduce a varias otras representaciones termodinámicas.

Quizás sea superfluo insistir de nuevo en que la termodinámica es lógicamente completa y autoconsistente en cualquiera de las representaciones, entrópica o energética, y que la introducción de representaciones transformadas es simplemente cuestión de utilidad. Es ésta, hemos de admitir, una comodidad sin la cual la termodinámica seria extraordinariamente difícil, pero en principio es más un lujo que una necesidad lógica.

Los aspectos puramente formales de nuestro problema son los siguientes. Dada una ecuación (la relación fundamental) de la forma

$$Y = Y(X_0, X_1, \ldots, X_t) \tag{5.6}$$

se desea encontrar un método por el que las derivadas

$$P_k \equiv \frac{\partial Y}{\partial X_k} \tag{5.7}$$

puedan considerarse variables independientes sin sacrificar nada del contenido matemático de la relación fundamental *(5.6)* dada. Este problema formal tiene su contrapartida en geometría y en otros capítulos de la física. Su solución, empleando la técnica matemática de las transformaciones de Legendre, es sumamente intuitiva cuando se da su interpretación geométrica, y es esta interpretación geométrica la que vamos a desarrollar en la presente sección.

Para simplificar, consideremos en primer lugar el caso matemático en el que la relación fundamental es función de una sola variable independiente X:

$$Y = Y(X) \tag{5.8}$$

Geométricamente, la relación fundamental se representa por una curva en un espacio de coordenadas cartesianas X e Y, y la derivada

$$P \equiv \frac{\partial Y}{\partial X} \tag{5.9}$$

es la pendiente de esta curva. Ahora, si queremos considerar P como variable independiente en lugar de X, nuestro primer impulso podría ser eliminar simplemente X entre las ecuaciones 5.8 y 5.9, obteniendo de este modo Y en función de P

$$Y = Y(P) \tag{5.10}$$

Una breve reflexión indica, sin embargo, que con ello sacrificaríamos algo del contenido matemático de la relación fundamental (5.8) dada, puesto que, desde el punto de vista geométrico, es evidente que el conocimiento de Y en función de la pendiente dY/dX no nos permitiría reconstruir la curva $Y = Y(X)$. En efecto, cualquiera de las curvas de la figura 5.4 satisface la relación $Y = Y(P)$. Desde el punto de vista analítico, la relación $Y = Y(P)$ es una ecuación diferencial de primer orden, y su integración da una $Y = Y(X)$ en la que queda indeterminada una constante de integración. Así, pues, vemos que la aceptación de $Y = Y(P)$ como ecuación básica en lugar de $Y = Y(X)$ implicaría el sacrificio de parte de la información contenida originalmente en nuestra relación fundamental. A pesar de la conveniencia de disponer de P como variable matemáticamente independiente, este sacrificio del contenido informativo del formalismo es completamente inaceptable.

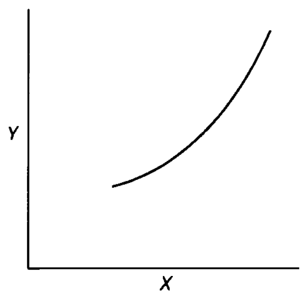


Figura 5.3

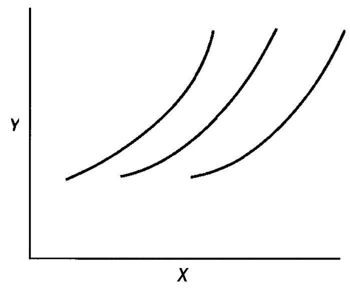


Figura 5.4

La solución aceptable del problema viene aportada por la dualidad entre la *geometría* convencional *del punto y* la *geometría* de Pluecker *de las líneas.* El concepto esencial en la geometría de líneas es que una curva dada puede representarse igualmente bien como envolvente de una familia de líneas tangentes (Fig. 5.5) o como lugar geométrico de los puntos que satisfacen la relación $Y = Y(X)$. Por consiguiente, cualquier ecuación que permita construir la familia de líneas tangentes determina la curva tan satisfactoriamente como la relación $Y = Y(X)$.

Del mismo modo que cualquier punto del plano está descrito por los dos números X e Y, así cualquier recta del plano puede describirse por los dos números P y ψ, donde P es la pendiente de la recta y ψ es su intersección con el eje Y. Por tanto, del mismo modo que una relación $Y = Y(X)$ selecciona un subconjunto de todos los puntos posibles (X, Y), una relación $\psi = \psi(P)$ selecciona un subconjunto de todas las rectas posibles (P, ψ). El conocimiento de las intersecciones ψ de las líneas tangentes en función de las pendientes P nos permite construir la familia de líneas tangentes, y por consiguiente la curva que constituye su envolvente. Así, la relación

$$\psi = \psi(P) \tag{5.11}$$

es completamente equivalente a la relación fundamental $Y = Y(X)$. En esta relación la variable independiente es P, por lo que la ecuación 5.11 proporciona una solución completa y satisfactoria a nuestro problema. Como la relación $\psi = \psi(P)$ es matemáticamente equivalente a la relación $Y = Y(X)$, aquélla puede considerarse también como una relación fundamental; $Y = Y(X)$ es la relación fundamental en la ((representación Y», mientras que $\psi = \psi(P)$ es la relación fundamental en la ((representación ψ».

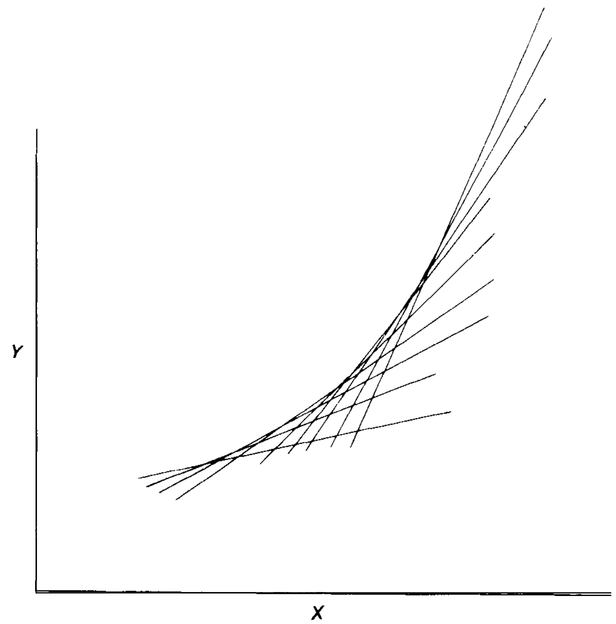


Figura 5.5

La cuestión que se plantea ahora es cómo determinar $\psi = \psi(P)$ a partir de $Y = Y(X)$. El procedimiento matemático adecuado es la transformación de Le-

gendre. Consideremos la línea tangente que pasa por el punto (X, Y) y tiene una pendiente P. Si la ordenada en el origen es ψ, tendremos (Fig. 5.6)

$$P = \frac{Y - \psi}{X - 0} \tag{5.12}$$

o sea

$$\psi = Y - PX \tag{5.13}$$

Supongamos ahora que se nos da la ecuación

$$Y = Y(X) \tag{5.14}$$

Por derivación encontramos

$$P = P(X) \tag{5.15}$$

Entonces. eliminando* X e Y entre las ecuaciones 5.13, 5.14 y 5.15, obtendremos la relación deseada entre ψ y P. La igualdad básica de la transformación de Legendre es la ecuación 5.13. y puede tomarse como la definición analítica de la función ψ. La función ψ se denomina *transformada* ***de Legeridre*** de ***Y.***

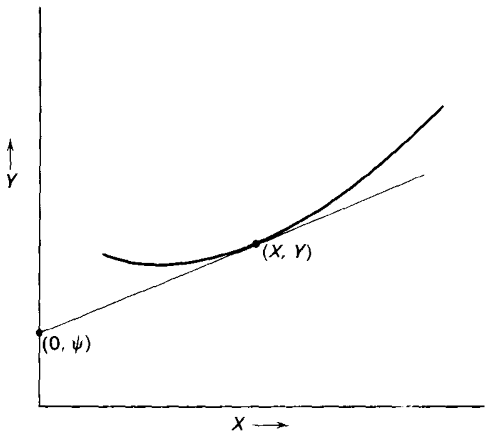


Figura 5.6

El problema inverso al considerado en el párrafo anterior es el de retornar a la relación' Y = $Y(X)$ Partiendo de $\psi = \psi(P)$. Veremos ahora que la relación entre

* Esta eliminación es posible si P no es independiente de X; es decir, si $d^2Y/dX^2 \neq 0$. En la aplicación termodinámica, este criterio resultará idéntico al criterio de'estabilidad. El criterio falla únicamente en los «puntos críticos)),que se discutirán con detalle en el capitulo 8.

(X, Y) y (P, ψ) es simétrica a su inversa, salvo un signo en la ecuación de la transformación de Legendre. Tomando la diferencial de la ecuacion 5.13 y recordando que $dY = P\,dX$, tenemos

$$\begin{aligned} d\psi &= -P\,dX - X\,dP + dY \\ &= -X\,dP \end{aligned} \tag{5.16}$$

o bien

$$-X = \frac{d\psi}{dP} \tag{5.17}$$

Si se eliminan* las variables ψ y P entre la ecuación dada. $\psi = \psi(P)$, y las ecuaciones 5.17 y 5.13, se vuelve a obtener la relación $Y = Y(X)$. La simetría entre la transformación de Legendre y su inversa viene indicada por la siguiente comparación esquemática :

$Y = Y(X)$	$\psi = \psi(P)$
$P = \dfrac{dY}{dX}$	$-X = \dfrac{d\psi}{dP}$
$\psi = -PX + Y$	$Y = XP + \psi$
Eliminando X e Y se obtiene $\psi = \psi(P)$	Eliminando P y ψ se obtiene $Y = Y(X)$

La generalización de la transformación de Legendre a funciones de más de una variable independiente es simple y directa. En tres dimensiones Y es función de X, y X_1, y la ecuacion fundamental representa una superficie. Esta superficie puede considerarse como lugar geométrico de los puntos que satisfacen la ecuación fundamental $Y = Y(X_0, X,)$, o bien como la envolvente de los planos tangentes. Un plano puede caracterizarse por su intersección ψ con el eje Y, y por las pendientes P, y P, de sus intersecciones con los planos Y-X, e Y-X,. La ecuación fundamental selecciona entonces de entre todos los planos posibles un subconjunto descrito por $\psi = \psi(P_0. P,)$.

En general, la relación fundamental dada

$$Y = Y(X_0, X_1, \ldots, X_t) \tag{5.18}$$

* La condición para que esto sea posible es que $d^2\psi/\partial P^2 \neq 0$. lo cual, en la aplicación termodinámica, estará garantizado por la estabilidad del sistema en cuestión.

representa una hipersuperficie en un espacio de $(t + 2)$ dimensiones con coordenadas cartesianas $Y, X_0, X_1, \ldots, X_t$. La derivada

$$P_k = \frac{\partial Y}{\partial X_k} \tag{5.19}$$

es la pendiente parcial de esta hipersuperficie. La hipersuperficie puede representarse de modo igualmente satisfactorio como lugar geométrico de los puntos que satisfacen la ecuación 5.18 o como la envolvente de los hiperplanos tangentes. La familia de hiperplanos tangentes puede caracterizarse especificando la intersección del hiperplano ψ en función de las pendientes $P_0, P_1, \ldots, P_t$. Entonces

$$\psi = Y - \sum_k P_k X_k \tag{5.20}$$

Diferenciando esta ecuación tenemos

$$d\psi = -\sum_k X_k \, dP_k \tag{5.21}$$

de donde

$$-X_k = \frac{\partial \psi}{\partial P_k} \tag{5.22}$$

La transformación de Legendre se efectúa eliminando la Y y las X_k entre $Y = Y(X_0, X_1, \ldots, X_t)$, el conjunto de ecuaciones 5.19 y la ecuación 5.20. La transformación inversa se efectúa eliminando la ψ y las P_k entre $\psi = \psi(P_1, P_2, \ldots, P_t)$, el conjunto de ecuaciones 5.22 y la ecuación 5.20.

Finalmente, puede efectuarse la transformación de Legendre sólo en algún subespacio de $(n + 2)$ dimensiones del espacio total de $(t + 2)$ dimensiones correspondientes a la relación $Y = Y(X_0, X_1, \ldots, X_t)$. Por supuesto, el subespacio debe contener la coordenada Y, pero puede implicar cualquier selección de $n + 1$ coordenadas del conjunto $X_0, X_1, \ldots, X_t$. Por comodidad de notación, ordenaremos las coordenadas de tal modo que la transformación de Legendre se haga en el subespacio de las primeras $n + 1$ coordenadas (y de Y); las coordenadas $X_{n+1}, X_{n+2}, \ldots, X_t$ quedan sin transformar. Tal transformación de Legendre parcial se efectúa simplemente considerando las variables $X_{n+1}, X_{n+2}, \ldots, X_t$ como constantes en la transformación. La transformada de Legendre resultante tiene que designarse por alguna notación explícita que indique cuáles de las variables independientes han participado en la transformación. Emplearemos la notación $Y[P_0, P_1, \ldots, P_n]$ para designar la funcion obtenida al realizar una transformación de Legendre de la función $Y(X_0, X_1, \ldots, X_t)$ con respecto a $X_0, X_1, \ldots, X_n$. Así, $Y[P_0, P_1, \ldots, P_n]$ es funcion de las variables independientes $P_0, P_1, \ldots, P_n$, $X_{n+1}, \ldots, X_t$. Las diversas relaciones implicadas en la transformación de Legendre parcial y su inversa se indican en la tabla siguiente.

$Y = Y(X_0, X_1, \ldots, X_t)$	$Y[P_0, P_1, \ldots, P_n]$ = función de $P_0, P_1, \ldots, P_n, X_{n+1}, \ldots, X_t$ (5.23)
$P_k = \frac{\partial Y}{\partial X_k}$	$-X_k = \frac{\partial Y[P_0, \ldots, P_n]}{\partial P_k}, \quad k \leq n$ (5.24) $P_k = \frac{\partial Y[P_0, \ldots, P_n]}{\partial X_k}, \quad k > n$
La derivación parcial denota la constancia de todas las variables naturales de Y distintas de X_k (es decir, de todas las X_j con $j \neq k$).	La derivación parcial denota la constancia de todas las variables naturales $Y[P_0, \ldots, P_n]$ distintas de aquélla con respecto a la cual se deriva.
$dY = \sum_0^t P_k \, dX_k$	$dY[P_0, \ldots, P_n] = -\sum_0^n X_k \, dP_k + \sum_{n+1}^t P_k \, dX_k$ (5.25)
$Y[P_0, \ldots, P_n] = Y - \sum_0^n P_k X_k$	$Y = Y[P_0, \ldots, P_n] + \sum_0^n X_k P_k$ (5.26)
Eliminando $Y, X_0, X_1, \ldots, X_n$ entre (5.23), (5.26) y las $n + 1$ primeras ecuaciones de (5.24) se obtiene la relación fundamental transformada.	Eliminando $Y[P_0, \ldots, P_n]$ y $P_0, P_1, \ldots, P_n$ entre (5.23), (5.26) y las $n + 1$ primeras ecuaciones de (5.24) se obtiene la relación fundamental original.

En esta sección hemos separado los aspectos matemáticos de las transformaciones de Legendre de sus aplicaciones físicas. Antes de proceder a sus aplicaciones termodinámicas en las secciones sucesivas de este capítulo, puede ser interesante indicar muy brevemente la aplicación del formalismo a la mecánica de Lagrange y Hamilton, que quizás sea para el lector un campo de la física más familiar que la termodinámica. El principio de Lagrange garantiza que una cierta función, la lagrangiana, caracteriza completamente la dinámica de un sistema mecánico. La lagrangiana es una función de $2r$ variables, r de las cuales son las *coordenadas generalizadas* y las r restantes, las *velocidades generalizadas*. Así, la ecuación

$$L = L(v_1, v_2, \ldots, v_r, q_1, q_2, \ldots, q_r) \tag{5.27}$$

desempeña el papel de una relación fundamental. Los *momentos generalizados* se definen como derivadas de la función lagrangiana

$$P_k \equiv \frac{\partial L}{\partial v_k} \tag{5.28}$$

Si se desea reemplazar como variables independientes las velocidades por los momentos, es preciso hacer una transformación de Legendre parcial con respecto a las velocidades. Con ello introduciremos una nueva función, denominada *hamilroniano* y definida por*

$$(-H) = L - \sum_{1}^{r} P_k v_k \qquad (5.29)$$

Un formalismo dinámico completo puede basarse entonces en la nueva relación fundamental

$$H = H(P_1, P_2, \ldots, P_r, q_1, q_2, \ldots, q_r) \qquad (5.30)$$

Además, segun la ecuación *5.24,* la derivada de H con respecto a P_k es la velocidad v_k, que es una de las ecuaciones dinámicas de Hamilton. Así, si se considera una ecuación de la forma *5.27* como ecuación dinámica fundamental en la representación de Lagrange, la ecuación de Hamilton *(5.30)* es la ecuación fundamental equivalente expresada en la representación de Hamilton.

5.3 Potenciales termodinámicos

La aplicación del formalismo que antecede a la termodinámica es evidente por si misma. La relación fundamental $Y = Y(X_0, X_1, \ldots)$ puede interpretarse como la relación fundamental en el lenguaje de energía: $U = U(S, X_1, X_2, \ldots, X_t)$ o $U = U(S, V, N_1, N_2, \ldots)$. Las derivadas $P_0, P_1, \ldots$ corresponden a los parámetros intensivos T, $-P$, μ_1, μ_2, ... Las funciones transformadas de Legendre reciben el nombre de *potenciales termodinámicos,* y a continuación definiremos específicamente varios de los más comunes. En el capítulo 6 continuaremos la discusión de estas funciones deduciendo principios extremales para cada potencial, indicando el significado intuitivo de cada uno de ellos, y exponiendo su papel particular en la teoría termodinámica, pero por el momento nos limitaremos simplemente a los aspectos formales de las definiciones de las diversas funciones particulares.

El *potencial de Helmholtz,* o *energía libre de Helmholrz,* es la transformada de Legendre parcial de U que reemplaza como variable independiente la entropia por la temperatura. El potencial de Helmholtz se indica generalmente por la notación F, que ha sido respaldada por la Unión Internacional de Física en *1948* y por la Unión Internacional de Quimica Pura y Aplicada en *1947.* En consecuencia, la adoptaremos aquí. Las variables naturales del potencial de Helmholtz son T, V, N_1, N_2, ... Esto es, la relación funcional $F = F(T, V, N_1, N_2, \ldots)$ constituye

* En nuestro tratamiento, la transformada de Legendre de la lagrangiana es el hamiltoniano *cambiado* de *signo*. De hecho. el convenio matemático aceptado coincide con el tratamiento dado en la mecánica, y la función $-\psi$ podría denominarse «transformada de Legendre de Y».

una relación fundamental. En la notación sistemática introducida en la sección 5.2.

$$F \equiv U[T] \qquad (5.31)$$

La relación completa entre las representaciones energética y potencial de Helmholtz se resume en el esquema siguiente:

$U = U(S, V, N_1, N_2, \ldots)$	$F = F(T, V, N_1, N_2, \ldots)$ *(5.32)*
$T = \partial U/\partial S$	$-S = \partial F/\partial T$ *(5.33)*
$F = U - TS$	$U = F + TS$ *(5.34)*
Eliminando U y S se obtiene	Eliminando F y T se obtiene
$F = F(T, V, N_1, N_2, \ldots)$	$U = U(S, V, N_1, N_2, \ldots)$

La diferencial completa dF es

$$dF = -S\,dT - P\,dV + \mu_1\,dN_1 + \mu_2\,dN_2 + \cdots \qquad (5.35)$$

La *entalpía* es la transformada de Legendre parcial de U que reemplaza como variable independiente el volumen por la presión. Siguiendo las recomendaciones de las Uniones Internacionales de Física y de Química, y de acuerdo con la nomenclatura prácticamente universal, adoptaremos el símbolo H para la entalpía. Las variables naturales de este potencial son S, P, N_1, N_2, ... y

$$H \equiv U[P] \qquad (5.36)$$

La representación esquemática de la relación entre las representaciones energética y entálpica es como sigue:

$U = U(S, V, N_1, N_2, \ldots)$	$H = H(S, P, N_1, N_2, \ldots)$ *(5.37)*
$-P = \partial U/\partial V$	$V = \partial H/\partial P$ *(5.38)*
$H = U + PV$	$U = H - PV$ *(5.39)*
Eliminando U y V se obtiene	Eliminando H y P se obtiene
$H = H(S, P, N_1, N_2, \ldots)$	$U = U(S, V, N_1, N_2, \ldots)$

Debe observarse que la inversión de los signos en las ecuaciones 5.38 y 5.39 resulta del hecho de que $-P$ es el parámetro intensivo asociado a V. La diferencial completa dH es

$$dH = T\,dS + V\,dP + \mu_1\,dN_1 + \mu_2\,dN_2 + \cdots \qquad (5.40)$$

La tercera de las transformadas de Legendre comunes de la energía es la *función de Gibbs,* o *energía libre de Gibhs.* Este potencial es la transformada de Legendre que reemplaza simultáneamente como variables independientes la entropía por la temperatura y el volumen por la presión. La notación habitual es G, y las variables naturales son T, P, N,, N,, ... Así, tenemos

$$G \equiv U[T, P] \tag{5.41}$$

$U = U(S, V, N,, N,. \ldots)$	$G = G(T, P, N_1, N_2, \ldots)$ (5.42)
$T = \partial U/\partial S$	$-S = \partial G/\partial T$ *(5.43)*
$P = \partial U/\partial V$	$V = \partial G/\partial P$ (5.44)
$G = U - TS + PV$	$U = G + TS - PV$ *(5.45)*
Eliminando U, S y V se obtiene	Eliminando G, T y P se obtiene
$G = G(T, P, N,, N_2, \ldots)$	$U = U(S, V, N,, N_2, \ldots)$

La diferencial completa dG es

$$dG = -S\,dT + V\,dP + \mu_1\,dN_1 + \mu_2\,dN_2 + \cdots \tag{5.46}$$

Un potencial termodinámico que aparece de forma natural en la teoría de la mecánica estadística de un sistema simple de un solo componente es el *potencial gran canónico,* $U[T, \mu]$. Para este potencial tenemos

$U = U(S, V, N)$	$U[T, \mu]$ = función de T, V y μ *(5.47)*
$T = \partial U/\partial S$	$-S = \partial U[T, \mu]/\partial T$ *(5.48)*
$\mu = \partial U/\partial N$	$-N = \partial U[T, \mu]/\partial \mu$ *(5.49)*
$U[T, \mu] = U - TS - \mu N$	$U = U[T, \mu] + TS + \mu N$ *(5.50)*
Eliminando U, S y N se obtiene	Eliminando $U[T, \mu]$, T y μ se obtiene
$U[T, \mu]$ como función de T, V, μ	$U = U(S, V, N)$

$$dU[T, \mu] = -S\,dT - P\,dV - N\,dp \tag{5.51}$$

Otras transformadas posibles de la energía para un sistema simple, que se utilizan con escasa frecuencia y que por consiguiente no reciben denominación especifica, son $U[\mu_1]$, $U[P, \mu_1]$, $U[T, \mu_1, \mu_2]$, etc. La transformada completa de Legendre

es $U[T, P, \mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_r]$. El hecho de que $U(S$, V, N,, N,, . . . , N,) es una función homogénea de primer orden hace que esta última función sea idénticamente nula. En efecto

$$U[T, P, \mu_1, \ldots, \mu_r] = U - TS + PV - \mu_1 N_1 - \mu_2 N_2 - \cdots - \mu_r N_r \tag{5.52}$$

que, por la relación de Euler (3.6), es idénticamente nula:

$$U[T, P, \mu_1, \ldots, \mu_r] \equiv 0 \tag{5.53}$$

Problemas—Sección 5.3

5.3-1. Hállese la ecuación fundamental de un gas ideal monoatómico en la representación potencial de Helmholtz, en la representación entálpica y en la representación función de Gibbs. Supóngase que se cumple la ecuación fundamental deducida en la sección 3.4. Encuéntrense en cada caso las ecuaciones de estado por diferenciación de la ecuación fundamental.

5.3-2. Hállese la ecuación fundamental del oxígeno en la representación potencial de Helmholtz. Supóngase que el oxígeno es un gas ideal y que su calor específico es el que se da en la tabla D.2.

5.3-3. Hállese la ecuación fundamental de una mezcla de gases ideales monoatómicos en las representaciones función de Helmholtz y funcion de Gibbs. (Véase la sección D.6.)

5.3-4. Hállese la ecuación fundamental de una mezcla de gases ideales en general en la representación potencial de Helmholtz. (Véase la sección D.6.)

5.4 Funciones de Massieu generalizadas

Si bien las funciones más comunes y más útiles definibles en términos de transformaciones de Legendre son las mencionadas en la sección *5.3,* pueden definirse otras realizando la transformación de Legendre sobre la entropia en lugar de hacerlo sobre la energía. Esto es. la relación fundamental en la forma $S = S(U, V, N,,$ $N,, \ldots)$ puede tomarse como relación sobre la cual se efectúa la transformación. Tales transformadas de Legendre de la entropía fueron ideadas por Massieu en 1869, precediendo de hecho a las transformadas de la energía introducidas por Gibbs en *1875.* Llamaremos *funciones de Massieu* a las transformadas de la entropía, para diferenciarlas de los *potenciales termodinámicos* obtenidos por transformaciones a partir de la energía. Las funciones de Massieu resultarán particularmente Útiles en la teoría de la termodinámica irreversible, y aparecen también de manera natural en mecánica estadística y en la teoría de las fluctuaciones térmicas. Tres funciones representativas de Massieu son $S[1/T]$, en la que la energía interna está reemplazada por la inversa de la temperatura como variable independicntc; $S[P/T]$, en la que el volumen se reemplaza por P/T como variable independiente; y $S[1/T, P/T]$,

en la que se hacen simultáneamente ambas transformaciones. Evidentemente,

$$S[1/T] \equiv S - \frac{1}{T}U = -F/T \qquad (5.54)$$

$$S[P/T] \equiv S - \frac{P}{T}V \qquad (5.55)$$

y

$$S[1/T, P/T] = S - \frac{1}{T}U - \frac{P}{T}V = -G/T \qquad (5.56)$$

Así, de las tres funciones, $S[P/T]$ es la única que no está relacionada trivialmente con uno de los potenciales termodinámicos previamente introducidos. Para esta función

$S = S(U, V, N_1, N_2, \ldots)$	$S[P/T]$ = función de U, P/T, N_1, N_2, ... (5.57)
$P/T = \partial S/\partial V$	$-V = \partial S[P/T]/\partial(P/T)$ (5.58)
$S[P/T] = S - (P/T)V$	$S = S[P/T] + (P/T)V$ (5.59)
Eliminando S y V se obtiene $S[P/T]$ como función de U, P/T, N_1, N_2, ...	Eliminando $S[P/T]$ y P/T se obtiene $S = S(U, V, N_1, N_2, \ldots)$

y

$$dS[P/T] = (1/T)\,dU - V\,d(P/T) - (\mu_1/T)\,dN_1 - \frac{\mu_2}{T}\,dN_2, \ldots \qquad (5.60)$$

El lector podrá idear y analizar otras funciones de Massieu a medida que vaya siendo necesario.

Problemas—Sección 5.4

5.4-1. Hállese la ecuación fundamental de un gas ideal monoatómico en la representación

$$S\left[\frac{P}{T}, \frac{\mu}{T}\right]$$

Obténganse las ecuaciones de estado por diferenciación de esta ecuación fundamental.

6

El principio extremal en las representaciones transformadas de Legendre

6.1 Principios de mínimo para los potenciales

Hemos visto que la transformación de Legendre nos permite expresar la ecuación fundamental en términos de una serie de variables independientes seleccionadas por ser particularmente convenientes para un problema dado. Sin embargo, es evidente que se perdería la ventaja de poder escribir la ecuación fundamental en diversas representaciones si el propio principio extremal no pudiera expresarse también en tales representaciones. Presenta gran interés, por consiguiente, la reformulación del principio extremal básico en las formas apropiadas para las representaciones transformadas de Legendre.

La manera directa de trasladar el principio extremal básico a otra representación consiste en escribir el principio de energía mínima formalmente en la representación energética y cambiar simplemente sus variables por las apropiadas para la nueva representación, empleando las técnicas formales de la transformación de Legendre. Nosotros seguiremos exactamente este procedimiento, pero intentaremos conducir el análisis basándonos en consideraciones físicas con la confianza de conferir de este modo al principio reformulado una interpretación física más evidente.

Para precisar, consideremos un sistema compuesto en contacto diatérmico con una fuente de calor. Supongamos, además, que se ha eliminado alguna ligadura interna en el sistema compuesto, y busquemos la condición matemática que nos permita predecir el estado de equilibrio del sistema compuesto.

En el estado de equilibrio, la energía total del sistema compuesto más la de la fuente es mínima:

$$d(U + U') = 0 \qquad (6.1)$$

$$d^2(U + U') = d^2U > 0 \qquad (6.2)$$

con la condición isoentrópica

$$d(S + S') = 0 \qquad (6.3)$$

La cantidad d^2U^r se ha hecho igual a cero en la ecuación 6.2 porque d^2U^r es una suma de productos de la forma $dP_k^r\, dX_k^r$, o sea,

$$\frac{\partial^2 U^r}{\partial X_j^r\, \partial X_k^r}\, dX_j^r\, dX_k^r$$

que se anulan para una fuente.

Las restantes condiciones de clausura dependen de la forma particular de las ligaduras internas existentes en el sistema compuesto. Si la pared interna es móvil e impermeable, tenemos

$$dN_j^{(1)} = dN_j^{(2)} = d(V^{(1)} + V^{(2)}) = 0 \qquad \text{para todo } j \tag{6.4}$$

en tanto que, si la pared interna es rígida y permeable para el componente de orden k, tenemos

$$d(N_k^{(1)} + N_k^{(2)}) = dN_j^{(2)} = dV^{(1)} = dV^{(2)} = 0, \qquad j \neq k \tag{6.5}$$

Estas ecuaciones son suficientes para determinar el estado de equilibrio.

La diferencial dU en la ecuación 6.1 implica los términos $T^{(1)}\, dS^{(1)} + T^{(2)}\, dS^{(2)}$, que aparecen como consecuencia del intercambio calorífico entre el sistema compuesto y la fuente, y los términos tales como $-P^{(1)}\, dV^{(1)} - P^{(2)}\, dV^{(2)}$ y $\mu_k^{(1)}\, dN_k^{(1)} + \mu_k^{(2)}\, dN_k^{(2)}$, que aparecen como consecuencia del proceso virtual correspondiente que tiene lugar dentro del sistema compuesto. Los términos $T^{(1)}\, dS^{(1)} + T^{(2)}\, dS^{(2)}$ se combinan con el término $dU^r = T^r\, dS^r$ en la ecuación 6.1 para dar

$$T^{(1)}\, dS^{(1)} + T^{(2)}\, dS^{(2)} + T^r\, dS^r = T^{(1)}\, dS^{(1)} + T^{(2)}\, dS^{(2)} - T^r\, d(S^{(1)} + S^{(2)}) = 0 \tag{6.6}$$

de donde

$$T^{(1)} = T^{(2)} = T^r \tag{6.7}$$

Así, un aspecto evidente del estado de equilibrio final es el hecho de que la fuente mantiene una temperatura constante en todo el sistema. Las condiciones de equilibrio restantes dependen naturalmente de la forma específica de las ligaduras internas del sistema compuesto.

Consideremos de nuevo la ecuación 6.1, con el propósito de refundirla en una forma adecuada para otra representación. Podemos escribir

$$d(U + U^r) = dU + T^r\, dS^r = 0 \tag{6.8}$$

o, según la ecuación 6.3,

$$dU - T^r\, dS = 0 \tag{6.9}$$

Como T^r es una constante, la conmutamos con el operador diferencial para escribir

$$d(U - T^rS) = 0 \tag{6.10}$$

Además, puesto que T^r es constante, $d^2(T^rS) = 0$ y

$$d^2(U - T^rS) = d^2U > 0 \tag{6.11}$$

Así, pues, la cantidad $(U - T^rS)$ es mínima en el estado de equilibrio. Ahora bien, la cantidad $U - T^rS$ recuerda por su forma el potencial de Helmholtz $U - TS$. Esto nos lleva a examinar más a fondo las propiedades extremales de $(U - T^rS)$ y averiguar cómo pueden relacionarse éstas con las propiedades extremales del potencial de Helmholtz. Hemos visto que una característica evidente del equilibrio es que la temperatura del sistema compuesto (es decir. la de cada uno de sus subsistemas) es igual a T^r. Si aceptamos esta parte de la solución, podemos limitar inmediatamente nuestra investigación al estado de equilibrio entre la diversidad de estados para los cuales $T = T^r$. Pero en todo este conjunto de estados $U - TS$ es idéntico a $U - T^rS$. Por tanto, podemos escribir la ecuación 6.10 en la forma

$$dF = d(U - TS) = 0 \tag{6.12}$$

sometida a la condición adicional de que

$$T = T^r \tag{6.13}$$

Es decir, el estado de equilibrio minimiza el potencial de Helmholtz, no absolutamente, pero sí en el conjunto de estados para los cuales $T = T^r$. Llegamos así a la condición de equilibrio en la representación del potencial de Helmholtz.

Principio de potencial de Helmholtz mínimo. *El valor de equilibrio de cualquier parámetro interno sin ligadura de un sistema que se halla en contacto diatérmico con una fuente de calor. minimiza el potencial de Helmholtz a temperatura constante (igual a la de la fuente de calor).*

El significado intuitivo de este principio se manifiesta evidente en las ecuaciones 6.8-6.10. La energía del sistema más la de la fuente es, por supuesto, mínima. Pero la afirmación de que el potencial de Helmholtz del sistema solo es mínima es otra forma de decir lo mismo, puesto que $dF = d(U - TS)$, y el termino $d(-TS)$. representa de hecho el cambio de energía de la fuente (puesto que $T = T^r$ y $-dS = dS^r$).

Sentado esto, es una cuestión sencilla ampliar las consideraciones que anteceden a las restantes representaciones comunes.

Consideremos un sistema compuesto en el que cada subsistema está en contacto con una única fuente de presión a través de paredes no restrictivas con respecto al volumen. Supongamos también que se ha eliminado alguna ligadura interna

existente dentro del sistema compuesto. La primera condición de equilibrio puede escribirse

$$d(U + U^r) = dU - P^r\,dV^r = dU + P^r dV = 0 \tag{6.14}$$

o sea

$$d(U + P^r V) = 0 \tag{6.15}$$

Aceptando la condición evidente de que $P = P^r$, podemos escribir

$$dH = d(U + PV) = 0 \tag{6.16}$$

con la restricción auxiliar

$$P = P^r \tag{6.17}$$

Principio de entalpía mínima. *El valor de equilibrio de cualquierparámetro interno sin ligadura de un sistema que se encuentra en contacto con una ,fuente de presión minimiza la entaipia a presión constante (igual a la de la ,fuente de presión).*

Por último, consideremos un sistema en contacto simultáneo con una fuente de calor y una fuente de presión. Nuevamente

$$d(U + U^r) = dU - T^r\,dS + P^r\,dV = 0 \tag{6.18}$$

Aceptando las condiciones evidentes de que $T = T^r$ y $P = P^r$, podemos escribir

$$dG = d(U - TS + PV) = 0 \tag{6.19}$$

sometida a las restricciones auxiliares

$$T = T^r, \qquad P = P^r \tag{6.20}$$

Obtenemos de este modo la condición de equilibrio en la representación de Gibbs.

Principio de la función de Gibbs mínima. *El valor de equilibrio de cualquier parámetro interno sin ligadura de un sistema que está en contacto con una fuente de temperatura y una fuente de presión minimiza la función de Gibbs a temperatura y presión constantes (iguales a las de las ,fuentes respectivas).*

El resultado general está ahora claro. *El valor de equilibrio de cualquierparámetro interno sin ligadura de un sistema en contacto con una serie de ,fuentes (con parámetros intensivos P_1^r, P_2^r, ...) minimiza el potencial termodinámico $U[P_1, P_2, \ldots]$ para valores constantes de P_1, P_2, ... (iguales a P_1^r, P_2^r, ...).*

Consideremos ahora el significado físico especifico y la utilidad del potencial de Helmholtz, la entalpía y la función de Gibbs.

6.2 Potencial de Helmholtz

Para un sistema compuesto en contacto diatérmico con una fuente de calor, el estado de equilibrio minimiza el potencial de Helmholtz respecto a los diversos estados de temperatura constante (igual a la de la fuente).

El potencial de Helmholtz es una función natural de las variables $T, V, N_1, N_2, \ldots,$ y, por consiguiente, es sumamente conveniente en problemas en los que la temperatura se mantiene constante. La condición de que T sea constante reduce el número de variables del problema, y F resulta ser de hecho función únicamente de las variables V y $N_1, N_2, \ldots$. Esto se halla en acusado contraste con la manera en que la constancia de T tendría que tratarse en la representación energética: en ella, U sería función de $S, V, N_1, N_2, \ldots$, así que la condición auxiliar $T = T^r$ implicaría una relación entre estas variables. En ausencia de conocimiento explícito acerca de la ecuación de estado $T = T(S, V, N)$, esta restricción auxiliar conduciría a una dificultad considerable de los procedimientos analíticos en la representación energética. En la práctica, muchos procesos se verifican en condiciones en las que la atmósfera actúa como fuente de calor para mantener la temperatura constante; para dichos procesos, la representación potencial de Helmholtz resulta muy adecuada.

Como ilustración del uso del potencial de Helmholtz, consideraremos un sistema compuesto constituido por dos sistemas simples separados por una pared impermeable adiabática móvil. Los sistemas están también en contacto diatérmico con una fuente de calor que se encuentra a la temperatura T^r. El problema, en estas condiciones, estriba en predecir los volúmenes V_1 y V_2 de los dos subsistemas. Escribiremos:

$$F = F^{(1)}(T^r, V^{(1)}, N_1^{(1)}, N_2^{(1)}, \ldots) + F^{(2)}(T^r, V^{(2)}, N_1^{(2)}, N_2^{(2)}, \ldots) \tag{6.21}$$

y

$$dF = 0 \tag{6.22}$$

Así, pues,

$$\frac{\partial F^{(1)}}{\partial V^{(1)}} dV^{(1)} + \frac{\partial F^{(2)}}{\partial V^{(2)}} dV^{(2)} = -P^{(1)}\,dV^{(1)} - P^{(2)}\,dV^{(2)} = 0 \tag{6.23}$$

y, con la condición de conservación $dV^{(1)} = -dV^{(2)}$, llegamos, como era de esperar, a

$$P^{(1)} = P^{(2)} \tag{6.24}$$

Un problema más interesante es el de la ***dijerencia de presión osmótica*** a través de una membrana semipermeable. Consideremos de nuevo un sistema compuesto constituido por dos sistemas simples separados por una pared rígida, permeable al componente n.º 1 e impermeable a todos los demás. Los sistemas están también en contacto diatérmico con una fuente de calor. El problema consiste en encontrar la diferencia de presión entre los dos subsistemas.

La ecuación fundamental corresponde a la ecuación 6.21, y un cálculo análogo conduce a

$$\mu_1^{(1)}(T^r, V^{(1)}, N_1^{(1)}, \ldots) = \mu_1^{(2)}(T^r, V^{(2)}, N_1^{(2)}, \ldots) \tag{6.25}$$

que, con la condición de conservación,

$$N_1^{(1)} + N_1^{(2)} = N_1^0 \tag{6.26}$$

nos permite hallar $N_1^{(1)}$ y $N_1^{(2)}$. Conociendo estos valores, podemos evaluar entonces las presiones:

$$P^{(1)} = -\frac{\partial F^{(1)}}{\partial V^{(1)}} = P^{(1)}(T^r, V^{(1)}, N_1^{(1)}, \ldots) \tag{6.27}$$

y análogamente para $P^{(2)}$. La diferencia $P^{(1)} - P^{(2)}$ es la diferencia de presión osmótica.

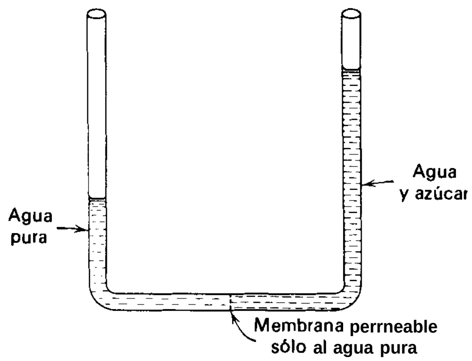


Fig. 6.1 Demostración de la diferencia de presión osmótica

En la figura 6.1 se ilustra una demostración experimental de la diferencia de presión osmótica. Se introduce agua pura en un tubo en U provisto de una membrana permeable al agua. A continuación, se introduce azúcar en uno de los lados del tubo. El potencial electroquímico del agua se reduce debido a la presencia del azucar, y el agua fluye a través de la membrana hacia la región que contiene azucar. La diferencia de presión osmótica se hace visible por la diferencia de nivel de los líquidos en las dos ramas del tubo en U. Esta no es exactamente la situación analizada más arriba, dado que los volúmenes de los dos subsistemas no son constantes en este caso. Sin embargo, la idea esencial es la misma.

Es interesante realizar el cálculo de $P^{(1)} - P^{(2)}$ explícitamente en un caso para el que conozcamos la ecuación fundamental completa. Consideremos para

ello una mezcla de gases ideales, aunque veremos que la diferencia de presión osmótica es trivial en este caso. Para una mezcla de gases ideales, el potencial electroquímico tiene la forma (véanse las ecuaciones D.46, D.47, y D.40)

$$\mu_1 = RT\left[\phi_1(T) + \ln \frac{N_1 RT}{V}\right] \tag{6.28}$$

donde $\phi_1(T)$ es función únicamente de la temperatura. Entonces, la ecuación 6.25 da

$$\frac{N_1^{(1)}}{V^{(1)}} = \frac{N_1^{(2)}}{V^{(2)}} \tag{6.29}$$

Con la ecuación 6.26 encontraremos que los números de moles en equilibrio son

$$\frac{N_1^{(1)}}{N_1^0} = \frac{V^{(1)}}{V^{(1)} + V^{(2)}}, \qquad \frac{N_1^{(2)}}{N_1^0} = \frac{V^{(2)}}{V^{(1)} + V^{(2)}} \tag{6.30}$$

de donde

$$P^{(1)} - P^{(2)} = RT\left[\frac{N^{(1)}}{V^{(1)}} - \frac{N^{(2)}}{V^{(2)}}\right] \tag{6.31}$$

$$= RT\left[\frac{N_2^{(1)} + N_3^{(1)} + \cdots}{V^{(1)}} - \frac{N_2^{(2)} + N_3^{(2)} + \cdots}{V^{(2)}}\right] \tag{6.32}$$

Este resultado es independiente del componente n.º 1. La diferencia de presión es exactamente la que habría existido si no hubiera cantidad alguna del primer componente en el sistema. Este resultado trivial se deriva del hecho de que μ_1 en la ecuación 6.28 depende solamente de N_1, siendo independiente de N_2, N_3, ... Para otros sistemas distintos de los gases ideales, encontraríamos una solución menos trivial, y la diferencia de presión dependería de las propiedades del componente para el cual es permeable la membrana.

Volviendo a los aspectos generales del potencial de Helmholtz, veremos que puede atribuirse a dicho potencial un significado físico, proveniente de un formalismo muy similar al que condujo a sus propiedades de mínimo. Imaginemos un sistema termodinámico en interacción con un foco de trabajo reversible y también en contacto diatérmico con una fuente de calor. Consideremos algún proceso reversible, y tratemos de calcular la cantidad de trabajo transferida al foco de trabajo reversible. De acuerdo con el principio de la conservación de la energía. el trabajo aportado al foco de trabajo reversible $đW^{(R)}$ es igual a la disminución de la energía del sistema y de la fuente:

$$đW^{(R)} = -d(U + U^r) \tag{6.33}$$

Siguiendo la misma línea de razonamiento empleada en las ecuaciones 6.8-6.12,

$$đW^{(R)} = -dF \qquad (6.34)$$

Así, el trabajo realizado en un proceso reversible, por un sistema en contacto con una fuente de calor, es igual a la disminución del potencial de Helmholtz. Por esta razón, algunas veces se hace referencia al potencial de Helmholtz como *trabajo utilizable a temperatura constante* o *energía libre de Helmholtz.*

Como ilustración de esta propiedad del potencial de Helmholtz, examinemos el problema siguiente. Un cilindro contiene un pistón interno, a cada lado del cual hay un mol de un gas ideal monoatómico. Las paredes del cilindro son diatérmicas y el sistema está sumergido en un baño de líquido de gran capacidad (una fuente de calor) a la temperatura de 0 "C. Los volúmenes iniciales de los dos subsistemas gaseosos (a cada lado del pistón) son 10 litros y 1 litro, respectivamente. El pistón se desplaza ahora en condiciones reversibles, de tal modo que los volúmenes finales son 6 litros y 5 litros, respectivamente. ¿Qué cantidad de trabajo se ha realizado?

Como el propio lector ha demostrado en el problema 5.3-1, la ecuación fundamental de un gas ideal monoatómico en la representación potencial de Helmholtz es

$$F = NRT\left\{\frac{F_0}{N_0RT_0} - \ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}\frac{V}{V_0}\left(\frac{N}{N_0}\right)^{-1}\right]\right\} \qquad (6.35)$$

Para valores constantes de T y N, esta ecuación es simplemente

$$F = \text{constante} - NRT^r \ln V \qquad (6.36)$$

La variación del potencial de Helmholtz es

$$\Delta F = -NRT^r[\ln 6 + \ln 5 - \ln 10 - \ln 1] = -NRT^r \ln 3 = -596 \text{ cal} \qquad (6.37)$$

Así, pues, en este proceso se realiza una cantidad de trabajo igual a 596 cal.

Es interesante observar que la totalidad del trabajo realizado proviene de la fuente térmica. La energía de un gas ideal monoatómico es simplemente $\frac{3}{2}NRT$, y permanece invariable a temperatura constante. El hecho de que se extraiga calor de la fuente de temperatura y se lo suministre *totalmente* en forma de trabajo al foco de trabajo reversible no viola, sin embargo, el principio del rendimiento de Carnot, dado que los subsistemas gaseosos no quedan en su estado inicial. A pesar de que la energía de estos subsistemas permanece constante, su *entropia* aumenta.

Problemas—Sección 6.2

6.2-1. Dos sistemas simples están contenidos en un cilindro y se hallan separados por un pistón. Cada subsistema es una mezcla de 1/2 mol de N, y 1/2 mol de H_2 (que se considerarán como gases ideales). El pistón esta en el centro del cilindro, ocupando cada subsistema un volumen de 10 litros. Las paredes del cilindro son diatérmicas. El sistema está en contacto con una fuente de calor a una temperatura de O'C. El pistón es permeable al H_2, pero impermeable al N,. ¿Qué cantidad de trabajo se requiere para desplazar el pistón a una posición tal que los volúmenes de los subsistemas sean 5 litros y 15 litros?

6.2-2. Demuéstrese. por integración directa de $đW = -P\,dV$, el resultado (6.37).

6.3 Entalpía

Para un sistema compuesto interactuando con una fuente de presión, el estado de equilibrio minimiza la entalpía respecto a los diversos estados de presión constante (igual a la de la fuente).

La entalpía es una función natural de las variables S, P, N,, **N,,** . . . . La representación entálpica es por consiguiente particularmente conveniente en el análisis de los problemas en los que la presión se mantiene constante mediante una fuente de presión. En los procesos realizados en recipientes abiertos, la atmósfera actúa como fuente, y la representación entálpica es, por consiguiente, de uso corriente.

La entalpia puede considerarse también como trabajo utilizable a partir de un sistema en contacto con una fuente de presión. Consideremos un sistema en contacto simultáneo con una fuente de presión y con un foco de trabajo reversible. El aporte de trabajo al foco de trabajo reversible es igual a la disminución de la energía del sistema y de la fuente:

$$đW^{(R)} = -d(U + U^r) \qquad (6.38)$$

o, conforme a la lógica de las ecuaciones 6.14-6.16,

$$đW^{(R)} = -dH \qquad (6.39)$$

Así, del mismo modo que la energía U actúa como un ((potencial de trabajo)) para sistemas de entropía constante y el potencial de Helmholtz se comporta como un potencial de trabajo para sistemas de temperatura constante, la entalpía actúa como potencial de trabajo para los sistemas de presión constante.

La generalización del resultado que antecede, y el resultado análogo obtenido para el potencial de Helmholtz, es evidente. *El trabajo realizado en un proceso reversible por un sistema en contacto con una serie de fuentes (con parámetros intensivos P_1^r, P_2^r, . . .) es iguul a la disminución de U [P,, P_2, . . .].*

Queda todavía otra interpretación, proveniente de consideraciones acerca de la transmisión del calor, y no de la transferencia de trabajo, que puede darse específicamente a la entalpía. Consideremos un sistema simple, confinado por una pared impermeable, en contacto con una fuente de presión y con varios otros sistemas no especificados. Por algún proceso arbitrario, pueden transferirse simultáneamente calor y trabajo. La variación de entalpia es, en general,

$$dH = T\,dS + V\,dP + \mu_1\,dN_1 + \mu_2\,dN_2 + \cdots \qquad (6.40)$$

En las condiciones supuestas se anulan todos los términos del segundo miembro de la igualdad, salvo el primero, de modo que

$$đQ = (dH)_{P, N_1, N_2, \ldots} \tag{6.41}$$

Así, pues. el calor suministrado a un sistema en condiciones de número de moles y presión constantes aparece como un aumento de entalpía. Esto puede compararse con el comportamiento de la energía interna U; el calor aportado a un sistema en condiciones de numero de moles y volumen constantes aparece como un incremento de energía interna:

$$đQ = (dU)_{V, N_1, N_2,} \tag{6.42}$$

Dado que el calentamiento de un sistema se realiza con gran frecuencia mientras éste se mantiene a la presión constante de la atmósfera, la entalpía es de gran utilidad en el estudio de los problemas de transferencia de calor. Por ello la entalpía recibe a veces el nombre de contenido calorífico del sistema, aunque esta terminología no es estrictamente correcta, ya que el término «calor» hace referencia a un modo de *flujo* de energía más que a un atributo de un estado de un sistema termodinámico.

Para ilustrar el significado de la entalpía como potencial de calor, enunciaremos el problema siguiente. Un sistema simple se mantiene a presión constante. y su volumen se modifica desde V, a V_f. Deseamos calcular el calor absorbido por el sistema. Como la presion es constante, el intercambio de calor es igual a la variación de entalpía:

$$\int đQ = H_f - H_i \tag{6.43}$$

Si conociéramos la ecuación fundamental

$$H = H(S, P, N) \tag{6.44}$$

y, por derivación.

$$V = \frac{\partial H}{\partial P} = V(S, P, N) \tag{6.45}$$

podríamos eliminar la entropía para hallar H en función de V, P y N. Entonces

$$\int đQ = H(V_f, P, N) - H(V_i, P, N) \tag{6.46}$$

Para ilustrar otra aplicación de la entalpía, vamos a considerar el experimento Joule-Thomson, o del tabique poroso. Un gas a alta presión se deja pasar a través de un tabique poroso a una región de presion baja (Fig. **6.2**). El tabique poroso puede obtenerse, por ejemplo, apelmazando un copo de lana de vidrio en el interior de un tubo; el proceso puede hacerse continuo empleando una bomba para hacer volver el gas desde la región de presión baja a la región de alta presión. Depen-

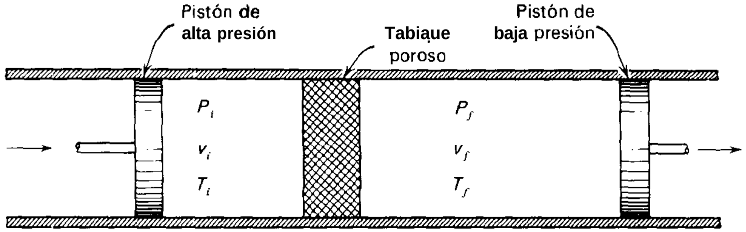


Fig. 6.2 Representación esquemática del proceso Joule-Thomson.

diendo de ciertas condiciones, que se indicarán más adelante, el gas se calienta o se enfría al pasar a través del tabique. Los sistemas que se encuentran en contacto con el tubo en uno de los lados del tabique pueden de este modo enfriarse o calentarse, y el efecto Joule-Thomson se puede emplear en la práctica como base de un refrigerador o de un calentador.

El efecto Joule-Thomson se emplea frecuentemente en los laboratorios criogénicos para la producción de bajas temperaturas. Para los gases reales, y para presiones inicial y final dadas, el cambio de temperatura, al pasar a través del tabique, es positivo por encima de una temperatura determinada y negativo por debajo de dicha temperatura. La temperatura a la cual cambia el signo del salto térmico recibe el nombre de *temperatura de inuersión;* su valor depende dc la naturaleza del gas y dc las presiones dadas. Para que el efecto Joule-Thomson pueda ser un mecanismo efectivo de enfriamiento, el gas tiene que enfriarse previamente por debajo de su temperatura de inversión, y puede utilizarse luego hasta su temperatura de licuación. El proceso Joule-Thomson es una etapa intermedia conveniente en la secuencia de operaciones que conducen a temperaturas muy bajas.

Demostraremos ahora que el proceso Joule-Thomson tienc lugar a entalpía constante. Consideremos un mol del gas y supongámoslo constituido por un solo componente. El pistón que impulsa esta cantidad de gas a través del tabique realiza una cantidad de trabajo $P_i v_i$, donde v_i es el volumen molar del gas que se encuentra en el lado de alta presión del tabique. A medida que el gas emerge del tabique, realiza trabajo sobre el pistón que mantiene la presión baja P_f; esta cantidad de trabajo es $P_f v_f$. Así, la conservación de energía nos permite calcular la energía molar final del gas; el valor de ésta es la energía molar inicial, más el trabajo $P_i v_i$ realizado sobre el gas, menos el trabajo $P_f v_f$ realizado por él:

$$u_f = u_i + P_i v_i - P_f v_f \tag{6.47}$$

$$u_f + P_f v_f = u_i + P_i v_i \tag{6.48}$$

lo que puede escribirse en términos de la entalpía molar h como

$$h_f = h_i \tag{6.49}$$

Aunque, sobre la base de la ecuación 6.49, decimos que el proceso de Joule-Thomson ocurre a entalpía constante, subrayaremos que esto implica simplemente que la entalpía final es igual a la entalpía inicial. No establecemos afirmación alguna

acerca de la entalpía durante el proceso: los estados intermedios del gas son estados de desequilibrio para los cuales la entalpía ni siquiera está definida.

La observación de que el proceso de Joule-Thomson tiene lugar a entalpía constante constituye la clave para el análisis cuantitativo de dicho proceso. Así, para una diferencia de presión pequeña dP, el cambio de temperatura es

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{h, N_1, N_2, \ldots} dP = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{H, N_1, N_2, \ldots} dP \tag{6.50}$$

Mediante sencillas manipulaciones matemáticas, guiadas por un procedimiento general que expondremos en detalle en el capítulo siguiente, la ecuación 6.50 puede reescribirse como sigue (los números de moles permanecen constantes a todo lo largo del proceso):

$$dT = -\left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \Big/ \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P\right] dP \tag{6.51}$$

Recordando que $dH = T\,dS + V\,dP$ a números de moles constantes,

$$dT = -\frac{T(\partial S/\partial P)_T + V}{T(\partial S/\partial T)_P}\, dP \tag{6.52}$$

Recurriendo a la igualdad 3.50 y a las definiciones 3.39 y 3.41, se obtiene

$$dT = \frac{v}{c_P}(T\alpha - 1)\, dP \tag{6.53}$$

Esta es la ecuación fundamental del efecto de Joule-Thomson. Como el cambio de presión dP es negativo, el signo de dT es opuesto al de la cantidad comprendida entre paréntesis.

Hemos visto que para un gas ideal el coeficiente de dilatación a es igual a $1/T$ (ecuación D-11), por lo que no se produce cambio alguno de temperatura para un gas ideal. El efecto de Joule-Thomson depende de la desviación respecto al comportamiento de los gases ideales. Se deja para los problemas la demostración de que dT es negativo a temperaturas bajas y positivo a temperaturas altas para los gases reales. La temperatura de inversión viene determinada por la ecuación

$$T\alpha = 1 \tag{6.54}$$

la cual puede resolverse si se conoce α en función de T y de la presión (media) P.

Problemas—Sección 6.3

6.3-1. Se abre un orificio en la pared que separa dos subsistemas de un solo componente, químicamente idénticos. que forman parte de un sistema compuesto. Cada uno de los subsistemas está también en interacción con una fuente de presión que se encuentra a una presión P^r. Utilícese el principio del mínimo de entalpia para demostrar que las condiciones de equilibrio son $T^{(1)} = T^{(2)}$ y $\mu^{(1)} = \mu^{(2)}$.

6.3-2. Hállese la variación de temperatura por unidad de variación de presión en un experimento Joule-Thomson en el que el gas utilizado es CO_2, siendo la presión media 1 atm y la temperatura media 0 C. Supóngase que el CO_2 satisface la ecuación de van der Waals, con valores de las constantes dados en la tabla D.3, y que su calor específico es el dado en la tabla D.2.

6.3-3. Calcúlense las temperaturas de inversión para el Cl_2 y el N_2O suponiendo que estos gases satisfacen la ecuación de estado de van der Waals, con los valores de las constantes dados en la tabla D.3, y suponiendo una presión media de 2 atm. (Recuérdese el problema 3.5-3.)

6.3-4. Un mol de un gas ideal monoatómico se halla en un cilindro provisto de un pistón móvil, en el otro lado del cual existe una fuente de presión con $P^r = 1$ atm. ¿Qué cantidad de calor tiene que aportarse al gas para aumentar su volumen de 20 a 50 litros?

6.4 Función de Gibbs

Para un sistema compuesto interactuando simultáneamente con fuentes de calor y presión, el estado de equilibrio minimiza la función de Gibbs respecto a los diversos estados de temperatura y presión constantes (iguales a las de las fuentes).

La función de Gibbs es una función natural de las variables T, P, N_1, N_2, ... y es particularmente conveniente en el análisis de problemas en los que T y P son constantes. Los procesos químicos se realizan frecuentemente en recipientes abiertos, por lo que se inician y terminan a la temperatura y presión atmosféricas. Consecuentemente la función de Gibbs desempeña un papel dominante en la química teórica moderna.

Para un sistema en contacto con un foco de trabajo reversible, y también con fuentes de calor y presión, la función de Gibbs actúa como *potencial de trabajo:*

$$đW^{(R)} = -dG \tag{6.55}$$

La función de Gibbs mide, pues, el trabajo utilizable en un proceso reversible desde un sistema a T y P constantes. Frecuentemente se la denomina *energía libre* de *Gibbs.*

La función de Gibbs está relacionada estrechamente con el potencial químico, puesto que

$$G = U - TS + PV \tag{6.56}$$

e introduciendo la relación de Euler

$$U = TS - PV + \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2 + \cdots \tag{6.57}$$

encontramos

$$G = \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2 + \cdots \tag{6.58}$$

Para un sistema de un solo componente, la función de Gibbs molar es idéntica a μ:

$$g \equiv \frac{G}{N} = \mu \tag{6.59}$$

El potencial químico recibe frecuentemente el nombre de ***función de*** Gibbs ***molar*** en sistemas de componente único, o de ***función de*** Gibbs ***molar parcial*** en sistemas de varios componentes.

6.5 Los principios de máximo de las funciones de Massieu

En la representación energética, la energía es mínima para entropía constante, y de esto se sigue que cada transformada de Legendre de la energía es mínima para valores constantes de las variables (intensivas) transformadas.

Análogamente, en la representación entrópica, la entropía es máxima para energía constante, y de ello se deduce que cada transformada de Legendre de la entropía es máxima para valores constantes de las variables (intensivas) transformadas.

Para dos de las tres funciones de Massieu comunes, los principios de máximo pueden obtenerse muy fácilmente, dado que estas funciones están relacionadas directamente con los potenciales (es decir, con las transformadas de la energía). Por la ecuación **5.54,** tenemos

$$S[1/T] = -F/T \tag{6.60}$$

y, puesto que F es mínimo a temperatura constante, $S[1/T]$ es evidentemente máximo. Asimismo, por la ecuación **5.56,**

$$S[1/T, P/T] = -G/T \tag{6.61}$$

y, como G es mínimo a presión y temperatura constantes, $S[1/T, P/T]$ es evidentemente máximo.

Para la función de Massieu común que falta, $S[P/T]$, podemos repetir la lógica de la sección **6.1.** Nos encontramos ante un sistema en contacto con una fuente que mantiene P/T constante, aunque permitiendo que varíe $1/T$. Se comprende fácilmente que tal fuente es más una ficción matemática que un dispositivo físicamente realizable, y el principio extrema1 para la función $S[P/T]$ es, por consiguiente, artificial. Sin embargo, la deducción de este principio según las líneas de la sección **6.1** es un ejercicio interesante que dejamos al estudiante interesado.

7

Relaciones de Maxwell

7.1 Relaciones de Maxwell

Un aspecto formal de la termodinámica, que se estudia del modo más cómodo en términos de la transformación de Legendre, es el conjunto de las relaciones de Maxwell. Se recordará (véase la ecuación 3.43) que la igualdad matemática de las dos derivadas segundas mixtas $\partial^2 U/\partial S$ S V y $\partial^2 U/\partial V \partial S$ conducía a una predicción física que era una de las consecuencias más inmediatas de la existencia de una ecuación fundamental. Teníamos, en particular,

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \tag{7.1}$$

o bien

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V, N_1, N_2, \ldots} = \left(\frac{\partial T}{V}\right)_{S, N_1, N_2, \ldots} \tag{7.2}$$

Esta relación es el prototipo de toda una clase de igualdades similares conocidas como ***relaciones de Maxwell.*** Estas relaciones surgen de la igualdad de las derivadas parciales mixtas de la relación fundamental expresada en cualquiera de las diversas representaciones alternativas posibles.

Dado un potencial termodinámico en particular, expresado en términos de sus $(t + 1)$ variables naturales, existen $t(t + 1)/2$ pares separados de derivadas segundas mixtas. Así, cada potencial da lugar a $t(t + 1)/2$ relaciones de Maxwell.

Para un sistema simple de un solo componente, la energía interna es una función de tres variables $(t = 2)$, y los tres $[= (2 \times 3)/2]$ pares de derivadas segundas mixtas son $\partial^2 U/\partial S \partial V = \partial^2 U/\partial V \partial S$, $\partial^2 U/\partial S \partial N = \partial^2 U/\partial N \partial S$ y $\partial^2 U/\partial V \partial N = \partial^2 U/\partial N \partial V$. La serie completa de relaciones de Maxwell para un sistema simple de componente único se da en la lista siguiente. En ella, la primera columna indica el potencial del cual deriva la relación, la segunda expresa el par de variables independientes con respecto a las cuales se toman las derivadas parciales mixtas, y la última

contiene las relaciones de Maxwell propiamente dichas. La regla mnemotécnica dada en la sección 7.2 nos proporciona un recurso mental para recordar relaciones de esta forma. En la sección 7.3 presentaremos un procedimiento para utilizar estas relaciones en la solución de problemas termodinámicos.

U	S, V	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N}$	(7.3)
$dU = T\,dS \quad P\,dV + \mu\,dN$	S, N	$\left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,N}$	(7.4)
	V, N	$-\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N}$	(7.5)
$U[T] \equiv F$	T, V	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N}$	(7.6)
$dF = -S\,dT - P\,dV + \mu\,dN$	T, N	$-\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N}$	(7.7)
	V, N	$-\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N}$	(7.8)
$U[P] \equiv H$	S, P	$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,N}$	(7.9)
$dH = T\,dS + V\,dP + \mu\,dN$	S, N	$\left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{P,N}$	(7.10)
	P, N	$\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{S,N}$	(7.11)
$U[\mu]$	S, V	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,\mu} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,\mu}$	(7.12)
$dU[\mu] = T\,dS - P\,dV - N\,d\mu$	S, μ	$\left(\frac{\partial T}{\partial \mu}\right)_{S,V} = -\left(\frac{\partial N}{\partial S}\right)_{V,\mu}$	(7.13)
	V, μ	$\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{S,\mu}$	(7.14)
$U[T, P] \equiv G$	T, P	$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N}$	(7.15)
$dG = -S\,dT + V\,dP + \mu\,dN$	T, N	$-\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{P,N}$	(7.16)
	P, N	$\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T,N}$	(7.17)
$U[T, \mu]$	T, V	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\mu} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,\mu}$	(7.18)
$dU[T, \mu] = -S\,dT - P\,dV - N\,d\mu$	T, μ	$\left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{V,\mu}$	(7.19)

	V, μ	$\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{T,\mu}$	(7.20)
$U[P, \mu]$	S, P	$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,\mu} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,\mu}$	(7.21)
$dU[P, \mu] = T\,dS + V\,dP - N\,d\mu$	S, μ	$\left(\frac{\partial T}{\partial \mu}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial N}{\partial S}\right)_{P,\mu}$	(7.22)
	P, μ	$\left(\frac{\partial V}{\partial \mu}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial N}{\partial P}\right)_{S,\mu}$	(7.23)

7.2 Diagrama mnemotécnico termodinámico

Algunas de las relaciones de Maxwell más útiles pueden recordarse fácilmente sirviéndose de un diagrama mnemotécnico sencillo*. Este diagrama, representado en la figura 7.1, está constituido por un cuadrado con dos flechas dirigidas hacia

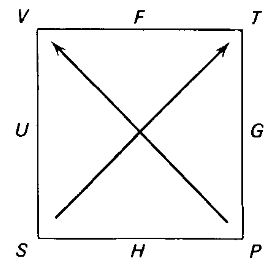


Fig. 7.1 El cuadrado termodinámico.

arriba a lo largo de las diagonales. Los lados se rotulan con los cuatro potenciales termodinámicos comunes. *F*, *G*, H y U, en orden alfabetico alrededor del diagrama en el sentido de las agujas del reloj, con el potencial de Helmholtz F en la parte superior. Los dos vértices de la izquierda se designan con los parámetros extensivos V y *S*, y los dos vértices de la derecha con los parámetros intensivos T y P.

Cada uno de los cuatro potenciales termodinámicos que aparecen en el cuadrado están flanqueados por sus variables independientes naturales. Así, U es función natural de V y *S*; F lo es de V y T; y G de T y P. Cada uno de los potenciales depende también de los números de moles, pero dado que estas variables son comunes a todos ellos, no se indican explícitamente en el diagrama.

Al escribir la expresión diferencial correspondiente a cada uno de los potenciales en términos de las diferenciales de sus variables naturales (en sus flancos), el coeficiente de cada diferencial viene indicado por la flecha diagonal. Una flecha

* Este diagrama fue presentado por el Profesor Max Born en 1929 en una conferencia escuchada por el Profesor Tisza. Apareció en la bibliografía en un articulo firmado por F. O. Koenig, *J. Chem. Phys.* **3,** 29 (1935).

cuya punta se aleja de la variable natural implica un coeficiente positivo, mientras que una flecha que apunta hacia la variable natural implica un coeficiente negativo. Este esquema resulta evidente sin más que examinar el diagrama y tener presentes las ecuaciones siguientes:

$$dU = T\,dS - P\,dV + \sum_k \mu_k\,dN_k \tag{7.24}$$

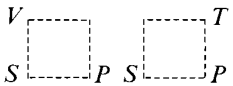
$$dF = -S\,dT - P\,dV + \sum_k \mu_k\,dN_k \tag{7.25}$$

$$dG = -S\,dT + V\,dP + \sum_k \mu_k\,dN_k \tag{7.26}$$

$$dH = T\,dS + V\,dP + \sum_k \mu_k\,dN_k \tag{7.27}$$

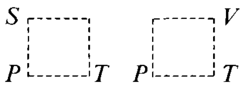
Por último, las relaciones de Maxwell pueden formarse a partir del diagrama. Para ello, nos ocuparemos solamente de los vértices del diagrama. Puede verse fácilmente que la disposición de los cuatro vértices del cuadrado sugiere la relación

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \qquad \text{(N,, N,, ... constantes)} \tag{7.28}$$



Haciendo girar el cuadrado sobre su lado derecho, encontraremos, exactamente por el mismo sistema,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad \text{(N,, N,, ... constantes)} \tag{7.29}$$



El signo menos en esta ecuación debe deducirse de la disposición asimétrica de las flechas en este caso. Las dos posiciones restantes del cuadrado dan las dos relaciones de Maxwell adicionales:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \qquad \text{(N,, N,, ... constantes)} \tag{7.30}$$

y

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \qquad \text{(N,, N,, ... constantes)} \tag{7.31}$$

Estas son las cuatro relaciones de Maxwell más útiles en las aplicaciones convencionales de la termodinámica.

El diagrama mnemotécnico puede adaptarse a otros pares de variables distintas de S y V. Si estamos interesados en transformaciones de Legendre que traten de S y N_j, el diagrama toma la forma que se muestra en la figura 7.2.

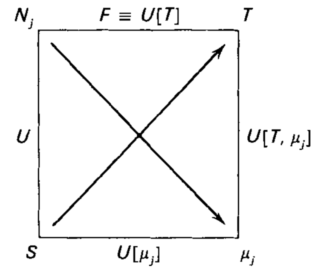


Figura 7.2

La flecha que conecta N_j con μ_j se ha invertido en relación con la que conectaba anteriormente V y P para responder al hecho de que μ_j es análogo a $(-P)$. Las ecuaciones 7.4, 7.7, 7.13 y 7.19 pueden leerse directamente de este diagrama. Pueden construirse otros diagramas de un modo similar.

Problemas—Sección 7.2

7.2-1. Demuéstrese que la relación

$$\alpha = \frac{1}{T}$$

implica que c_P es independiente de la presión

$$\left(\frac{\partial c_P}{\partial P}\right)_T = 0$$

7.3 Un procedimiento para la reducción de derivadas en sistemas de un solo componente

En las aplicaciones prácticas de la termodinámica, la situación experimental bajo estudio obliga frecuentemente a calcular alguna derivada parcial. Por ejemplo, puede interesarnos estudiar el cambio de temperatura necesario para mantener constante el volumen de un sistema de un solo componente cuando se incrementa ligeramente su presión. Esta variación de temperatura es evidentemente

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{V,N} dP \tag{7.32}$$

y por consiguiente necesitamos evaluar la derivada $(\partial T/\partial P)_{S,N}$. En la sección 7.4 se consideran algunos problemas similares. Una característica general de las derivadas que se presentan de este modo es que normalmente mantienen constantes los números de moles y que generalmente implican al mismo tiempo parámetros intensivos y extensivos. *De todas las derivadas de este tipo. solamente tres pueden ser independientes, y cualquier derivada dada puede expresarse en función de un conjunto, arbitrariamente elegido, de tres derivadas básicas.* Este conjunto se elige convencionalmente como c_p, α y κ_T.

Para ver que únicamente pueden ser independientes tres derivadas, recordemos que cualquier derivada primera que envuelva parámetros intensivos puede expresarse en términos de derivadas segundas que implican únicamente parámetros extensivos sin más que reemplazar los parámetros intensivos por sus definiciones fundamentales. Ahora bien, si N se mantiene constante, la relación fundamental de un sistema de un solo componente es función únicamente de dos variables y tiene sólo tres derivadas segundas independientes: éstas pueden ser $\partial^2 U/\partial S^2$, $\partial^2 U/\partial V^2$ y $\partial^2 U/\partial S\,\partial V = \partial^2 U/\partial V\,\partial S$.

El argumento que antecede sugiere un procedimiento preciso para expresar cualquier derivada, con N constante, en términos de las tres derivadas básicas elegidas arbitrariamente. Podemos transformar la derivada dada y cada una de las tres derivadas básicas reemplazando todos los parámetros intensivos por sus definiciones, y expresando de este modo cada una de las cuatro derivadas en términos de las tres cantidades $\partial^2 U/\partial S^2$, $\partial^2 U/\partial V^2$ y $\partial^2 U/\partial S\,\partial V$. La eliminación de estas cantidades entre las cuatro ecuaciones conduce entonces a la relación buscada.

Aunque el procedimiento que antecede es simple en principio, no es cómodo en la práctica. Y es muy importante que tales manipulaciones sean dominadas por el estudiante de termodinámica. Por consiguiente, vamos a presentar un procedimiento que utiliza libremente las relaciones de Maxwell contenidas en el diagrama termodinámico y que reduce la manipulación formal de derivadas a una receta simple.

Consideremos una derivada parcial en la que se mantengan constantes los números de moles. Se desea expresar esta derivada en función de c_p, α y κ_T. Recordemos en primer lugar las identidades siguientes, que han de emplearse en las manipulaciones matemáticas (véase el Apéndice A):

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = 1\Big/\left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z \qquad (7.33)$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = \left(\frac{\partial X}{\partial W}\right)_Z\Big/\left(\frac{\partial Y}{\partial W}\right)_Z \qquad (7.34)$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = -\left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X\Big/\left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y \qquad (7.35)$$

Deben realizarse luego las etapas siguientes, por este orden

1. Si la derivada contiene potenciales, llevar éstos, uno por uno. al numerador y eliminarlos conforme al cuadrado termodinámico (ecuaciones 7.24-7.27).

Ejemplo. Redúzcase la derivada $(\partial P/\partial U)_{G,N}$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_{G,N} = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_{G,N}\right]^{-1} \qquad \text{(por 7.33)}$$

$$= \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{G,N} - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{G,N}\right]^{-1} \qquad \text{(por 7.24)}$$

$$= \left[-T\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{S,N}\Big/\left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_{P,N} + P\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{V,N}\Big/\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_{P,N}\right]^{-1} \qquad \text{(por 7.35)}$$

$$= \left[-T\frac{-S(\partial T/\partial P)_{S,N}+V}{-S(\partial T/\partial S)_{P,N}} + P\frac{-S(\partial T/\partial P)_{V,N}+V}{-S(\partial T/\partial V)_{P,N}}\right]^{-1} \qquad \text{(por 7.26)}$$

La expresión a la que se llega no contiene ningún potencial, pero puede implicar varias derivadas. Seleccionar estas una por una y tratar cada una de ellas de acuerdo con el procedimiento siguiente.

2. Si la derivada contiene el potencial químico, llevarlo al numerador y eliminarlo por medio de la relación de Gibbs-Duhem, $d\mu = -s\,dT + v\,dP$.

Ejemplo. Redúzcase $(\partial\mu/\partial V)_{S,N}$

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial V}\right)_{S,N} = -s\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} + v\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{S,N}$$

3. Si la derivada contiene la entropía, llevarla al numerador. Si alguna de las cuatro relaciones de Maxwell del cuadrado termodinámico permite eliminarla, recurrir a ella. Si las relaciones de Maxwell no eliminan la entropía, situar ∂T en el denominador de ∂S (empleando la ecuación 7.34 con $w = T$). El numerador podrá expresarse entonces como uno de los calores específicos (c_v o c_p).

Ejemplo. Considérese la derivada $(\partial T/\partial P)_{S,N}$ que aparece en el ejemplo de la etapa 1:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N}\Big/\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,N} \qquad \text{(por 7.35)}$$

$$= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N}\Big/\frac{N}{T}c_P \qquad \text{(por 7.29)}$$

Ejemplo. Considérese la derivada $(\partial S/\partial V)_{P,N}$. La relación de Maxwell daría $(\partial S/\partial V)_{P,N} = (\partial P/\partial T)_{S,N}$ (ecuación 7.28), lo que no permitiría eliminar la entropía. Por consiguiente, no recurriremos a la relación de Maxwell, sino que escribiremos

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{P,N} = \frac{(\partial S/\partial T)_{P,N}}{(\partial V/\partial T)_{P,N}} = \frac{(N/T)c_P}{(\partial V/\partial T)_{P,N}} \qquad \text{(por 7.34)}$$

La derivada no contiene ahora ningún potencial, ni tampoco la entropía. Por consiguiente, contiene solamente V, P, T (y N).

4. Llevar el volumen al numerador. La derivada resultante será expresable en términos de a y κ_T.

Ejemplo. Dada $(\partial T/\partial P)_{V,N}$,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{V,N} = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N}\Bigg/\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N} = \frac{\kappa_T}{\alpha} \qquad \text{(por 7.35)}$$

5. La derivada dada originalmente se ha expresado ahora en términos de las cuatro cantidades c_v, c_P, a y ti,. El calor específico a volumen constante se elimina por la ecuación

$$c_v = c_P - Tv\,\alpha^2/\kappa_T \tag{7.36}$$

En la ecuación 3.47 se aludió ya a esta útil relación, que debe retenerse en la memoria. El lector debería ser capaz de deducirla como ejercicio, aunque se da una deducción de ella en las ecuaciones 7.60-7.64.

Este método de reducción de derivadas puede ser aplicado a los sistemas multicomponentes del mismo modo que a los sistemas puros, con tal que los potenciales químicos μ_j no aparezcan en la derivada. En efecto, la relación de Gibbs-Duhem, que en los sistemas de un solo componente se usa para eliminar el potencial químico, en el caso de sistemas con varios componentes permite simplemente intercambiarlos. Sin embargo, el método que antecede es útil en muchos casos. Un método más general se da en la sección 7.5.

7.4 Algunas aplicaciones sencillas

En esta sección vamos a indicar varias aplicaciones representativas de las manipulaciones descritas en la sección 7.3.

En cada caso a considerar, plantearemos primeramente un problema. Típicamente, se nos va a pedir hallar el cambio de un parámetro cuando varía algún otro. Así, en el caso más sencillo, se nos puede pedir que encontremos el incremento de presión de un sistema si su temperatura aumenta en ΔT, manteniéndose constante su volumen.

En los ejemplos que se darán, consideraremos dos tipos de soluciones. En primer lugar, la solución directa que requiere el conocimiento completo de la ecuación fundamental; y, en segundo lugar, la solución que puede obtenerse si se suponen conocidos c_P, α y κ_T y si los cambios de los parámetros son pequeños.

Compresión adiabática

Consideremos un sistema de componente único constituido por una cierta cantidad definida de materia (caracterizada por el número de moles N) confinada

por una pared adiabática. La temperatura y la presión iniciales del sistema son conocidas. El sistema se comprime cuasiestáticamente de tal modo que la presión aumenta desde su valor inicial P_i hasta cierto valor final determinado P_f. Vamos a intentar predecir las variaciones de los diversos parámetros termodinámicos (esto es, el volumen, la temperatura, la energía interna y el potencial químico) del sistema.

La clave fundamental para el análisis del problema radica en el hecho de que, para un proceso cuasiestático, la restricción adiabática implica la constancia de la entropía. Este hecho se sigue, por supuesto, de la correspondencia cuasiestática $đQ = T\,dS$.

Consideremos en particular la variación de temperatura. En primer lugar, supondremos conocida la ecuación fundamental. Por derivación, podremos hallar las dos ecuaciones de estado $T = T(S, V, N)$ y $P = P(S, V, N)$. Al ser conocidas la temperatura y presión iniciales, podemos hallar a partir de ellas el volumen y la entropía iniciales. La eliminación de V entre las dos ecuaciones de estado da la temperatura en función de S, P y N. Entonces, evidentemente.

$$\Delta T = T(S, P_f, N) - T(S, P_i, N) \tag{7.37}$$

Si no se conoce la ecuación fundamental, pero se dan c_P, α y κ_T, y si la variación de presión es pequeña, tendremos

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,N} dP \tag{7.38}$$

Del método de la sección 7.3, obtenemos luego

$$dT = \frac{Tv\alpha}{c_P}\,dP \tag{7.39}$$

La variación del potencial químico puede hallarse de modo análogo. Así, para un cambio pequeño de presión

$$d\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{S,N} dP \tag{7.40}$$

$$= \left(v - \frac{sTv\alpha}{c_P}\right) dP \tag{7.41}$$

donde nuevamente se deja al lector el empleo de los métodos de la sección anterior para reducir $(\partial\mu/\partial P)_{S,N}$, como en la ecuación 7.41.

Compresión isotérmica

Consideremos ahora un sistema mantenido en condiciones de temperatura y número de moles constantes, y comprimido cuasiestáticamente desde una presión

inicial P_i a una presión final P_f. Nos interesa la predicción de las variaciones de los valores de U, **S,** V *y p.* Mediante una eliminación apropiada de variables entre la ecuación fundamental y las ecuaciones de estado, cualquier parámetro puede expresarse en función de T, P y N, *y* la variación de dicho parámetro puede entonces calcularse directamente.

Para cambios pequeños de presión encontramos

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N} dP \tag{7.42}$$

$$= -\alpha V\, dP \tag{7.43}$$

Asimismo

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_{T,N} dP \tag{7.44}$$

$$= (-T\alpha V + PV\kappa_T)\, dP \tag{7.45}$$

y análogamente para los demás parámetros.

Podemos preguntarnos acerca de la cantidad total de calor que tiene que ser extraída del sistema por la fuente de calor con objeto de mantener el sistema a temperatura constante durante la compresión isotérmica. Supongamos, en primer lugar, que se conoce la ecuación fundamental. Entonces

$$\Delta Q = U_f[P, \mu] - U_i[P, \mu] \tag{7.46}$$

donde resulta más conveniente expresar la transformada de Legendre $U[P, \mu]$ en función de T, P y N. Se deja para el lector la demostración de que $U[P, \mu]$ es un «potencial de calor a temperatura y número de moles constantes)), justificando de este modo la solución precedente.

Para un proceso infinitesimal tenemos, según la ecuación 7.43,

$$đQ = -T\alpha V\, dP \tag{7.47}$$

Si el cambio de presión no es pequeño y si se conocen *a* y V en función de T y P, integramos la ecuación 7.47 a temperatura constante:

$$\Delta Q = -T\int_{P_i}^{P_f} \alpha V\, dP \tag{7.48}$$

Esta solución tiene que ser equivalente a la dada en la ecuación 7.46.

Expansión librc

El tercer proceso que vamos a considerar es una expansión libre. Se eliminan repentinamente las ligaduras que mantienen al sistema dentro de un volumen V_i, dejando que éste se expanda hasta un volumen V_f. Si el sistema es un gas (lo cual,

por supuesto, no siempre ocurre), la expansión puede realizarse confinando el gas en una sección de un recipiente rígido, en cuya otra sección se ha hecho el vacío. Si se rompe repentinamente la separación entre ambas secciones, el gas se expande espontáneamente hasta ocupar el volumen total del recipiente. El problema que nos hemos propuesto consiste en predecir el cambio de temperatura y de varios otros parámetros del sistema.

El elemento esencial del análisis, en este caso, es el hecho de que la energía total del sistema permanece constante durante la expansión libre. Ningún agente externo transfiere al sistema calor ni trabajo.

Si se expresa la temperatura en función de U, V y N, tenemos

$$T_f - T_i = T(U, V_f, N) - T(U, V_i, N) \tag{7.49}$$

Si la variación de volumen es pequeña, podemos escribir

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{U,N} dV \tag{7.50}$$

$$= \left(\frac{P}{Nc_v} + \frac{T\alpha}{Nc_v\kappa_T}\right) dV \tag{7.51}$$

El proceso aquí considerado, al contrario que los dos tratados previamente, es esencialmente irreversible y no es en modo alguno cuasiestático.

Problemas—Sección 7.4

7.4-1. Se define el módulo volumétrico adiabático por

$$\beta_S \equiv -v\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_S = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{S,N}$$

Demuéstrese que

$$\beta_S = \frac{c_P}{c_v\kappa_T}$$

7.4-2. Dos moles de un gas imperfecto ocupan un volumen de 1 litro y están a una temperatura de 100 K y a una presión de 0,2 atm. Se deja expandir el gas libremente a un volumen adicional, en el que previamente se ha hecho el vacío, de 10 cm^3. Encuéntrese la variación de entalpía.

En las condiciones iniciales

$$c_P = 0.8 \text{ J/mol K}$$
$$\kappa_T = 0{,}3 \text{ atm}^{-1}$$
$$\alpha = 0.002 \text{ K}^{-1}$$

7.4-3. Se lleva a cabo una disminución del 1 por 100 en el volumen de un sistema a número de moles constante y en condiciones adiabáticas. Hállese la variación del potencial electroquímico. Supóngase que c_P, α y κ_T son conocidos.

7.4-4. Dos moles de O, se hallan inicialmente a una presión de 1 atm y a una temperatura de 0 'C. Se realiza una compresión adiabática hasta una temperatura final de 300 "C. Hállese la presión final por integración de la ecuación 7.39. Supóngase que el O, es un gas ideal con el calor especifico dado en la tabla D.2, y recuérdese el problema 7.2-1.

Sugerencia: Demuéstrese que $\int_{T_0}^{T_f} \frac{c_P}{T}\,dT = R\int_{P_0}^{P_f} \frac{dP}{P}$.

7.4-5. Exprésese la derivada $(\partial T/\partial V)_H$ en función de c_P, α y κ_T. Demuéstrese que esta derivada se anula para un gas ideal general.

7.4-6. Una bola de cierre de 10 g de masa se suelta en un tubo de vidrio vertical de sección transversal 2 cm^2. en el cual ajusta. El fondo del tubo está conectado a un recipiente. de volumen igual a 5 litros, que está lleno de oxígeno a una temperatura de 30 'C. El extremo superior del tubo está abierto a la atmósfera. que se halla a la misma temperatura y a una presión de 1 atm. ¿Cuál es el periodo de oscilación de la bola? Supongase que las compresiones y expansiones del oxígeno son lo bastante lentas como para ser prácticamente cuasiestáticas, y suficientemente rápidas como para ser adiabáticas. Supóngase también que el O, es un gas ideal con el calor especifico dado en la tabla D.2.

7.5 Método de los jacobianos

Un método de manipulación de las derivadas termodinámicas alternativo al procedimiento descrito en la sección 7.3, y más general que él, se basa en las propiedades matemáticas de los jacobianos. Enunciaremos brevemente las propiedades más importantes de los jacobianos y remitimos al lector a cualquier texto de cálculo diferencial para las demostraciones y para una exposición más completa.

Siendo $u, v, \ldots, w$ funciones de $x, y, \ldots, z$, se define el jacobiano como

$$\frac{\partial(u, v, \ldots, w)}{\partial(x, y, \ldots, z)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} & \cdots & \frac{\partial u}{\partial z} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} & \cdots & \frac{\partial v}{\partial z} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{\partial w}{\partial x} & \frac{\partial w}{\partial y} & \cdots & \frac{\partial w}{\partial z} \end{vmatrix} \tag{7.52}$$

La propiedad que lo hace particularmente útil en aplicaciones termodinámicas es la relación

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{y,\ldots,z} = \frac{\partial(u, y, \ldots, z)}{\partial(x, y, \ldots, z)} \tag{7.73}$$

Por medio de esta relación, cualquier derivada termodinámica de interés pucdc expresarse en términos de jacobianos, pudiéndose entonces aprovechar los resultados del análisis de jacobianos.

Una propiedad evidente que se sigue directamente de la definición de los jacobianos en términos de determinantes es

$$\frac{\partial(u, v, \ldots, w)}{\partial(x, y, \ldots, z)} = -\frac{\partial(v, u, \ldots, w)}{\partial(x, y, \ldots, z)} \tag{7.54}$$

Además, en analogía directa con las derivadas ordinarias,

$$\frac{\partial(u, v, \ldots, w)}{\partial(x, y, \ldots, z)} = \frac{\partial(u, v, \ldots, w)}{\partial(r, s, \ldots, t)}\,\frac{\partial(r, s, \ldots, t)}{\partial(x, y, \ldots, z)} \tag{7.55}$$

y

$$\frac{\partial(u, v, \ldots, w)}{\partial(x, y, \ldots, z)} = 1 \Big/ \frac{\partial(x, y, \ldots, z)}{\partial(u, v, \ldots, w)} \tag{7.56}$$

Estas sencillas relaciones son suficientes para la mayoría de las aplicaciones termodinámicas típicas.

Para emplear el método de los jacobianos con objeto de cxprcsar una derivada dada en función de c_P, α y κ_T hacemos notar que en cada una de las tres cantidades

$$c_P = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P, \qquad \alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \qquad \kappa_T = \frac{-1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \tag{7.57}$$

los parámetros independientes son T, P (y los números dc molcs). El *problema de reducir una derivada dada a c_P, α y κ_T es equivalente a proceder a la transformación a T, P y N_j como parámetros independientes.* Dicho de otro modo, la introducción de c_P, α y κ_T es equivalente a una transformación a la representación función de Gibbs.

Para ilustrar el uso de los jacobianos, consideraremos la derivada que se presentó en nuestra discusión de la compresión adiabática (ecuación 7.38). Suprimiendo N en nuestra notación. dado que permanece constante a todo lo largo del proceso, introduciremos P y T como variables independientes en lugar de P y S:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, S)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, T)} \Big/ \frac{\partial(P, S)}{\partial(P, T)} \tag{7.58}$$

$$= -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \Big/ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \tag{7.59}$$

y por la relación de Maxwell

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \Big/ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{Tv\alpha}{c_P} \tag{7.60}$$

lo cual coincide con la ecuación 7.39.

Para dar otra ilustración del método, consideremos la deducción de la ecuación 3.47, expresando c_v en términos de c_P, a y κ_T. Tenemos

$$c_v = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = T\frac{\partial(s, v)}{\partial(T, v)} = T\frac{\partial(s, v)}{\partial(T, P)}\Bigg/\frac{\partial(T, v)}{\partial(T, P)} \tag{7.61}$$

$$= -\frac{T}{v\kappa_T}\frac{\partial(s, v)}{\partial(T, P)} \tag{7.62}$$

Desarrollando el jacobiano como determinante,

$$c_v = -\frac{T}{v\kappa_T}\left[\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P\right] \tag{7.63}$$

$$c_v = -\frac{T}{v\kappa_T}\left\{-\frac{c_P}{T}v\kappa_T + \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P\right]^2\right\} \tag{7.64}$$

$$= c_P - Tv\alpha^2/\kappa_T \tag{7.65}$$

8

Estabilidad d los sistemas termodinámicos

8.1 Estabilidad intrínseca de los sistemas de un solo componente

El principio extrema1 básico de la termodinámica implica que $dS = 0$ y que $d^2S < 0$. La primera condición, que establece que la entropía tiene un valor extremo, se ha desarrollado plenamente en los capítulos anteriores. La segunda condición, que afirma que la entropía tiene un valor máximo, queda por investigar. La condición de que la entropía sea máxima es el requisito de *estabilidad* de los estados de equilibrio antedichos. Las consideraciones de estabilidad conducen a algunas de las predicciones más interesantes y significativas de la termodinámica. En este capítulo vamos a investigar las condiciones en las cuales un sistema permanece estable, siguiendo la formulación dada por L. Tisza en 1950. En el capítulo 9 consideraremos las consecuencias de la inestabilidad, es decir, las transiciones de fase y los «puntos críticos».

El problema de la estabilidad se presenta a dos niveles distintos. Existe el problema de la estabilidad *mutua* de dos sistemas simples que se refiere a la estabilidad de una distribución predicha de energía, volumen o números de moles entre dos sistemas simples separados por una pared apropiada. Pero también existe cl problema de estabilidad *intrínseca,* que se presenta incluso en el caso de un sistema simple aislado y puro. Es precisamente esta cuestión de estabilidad intrínseca la que vamos a considerar en primer lugar.

Es evidente que el concepto de sistema simple aislado y puro es un tanto arbitrario, puesto que podemos subdividir mentalmente el sistema en dos o más partes, y, por este procedimiento puramente mental, nuestro sistema anteriormente simple se transforma en un sistema compuesto. Por este artificio, el problema de la estabilidad intrínseca se reduce formalmente a un problema de estabilidad mutua. Aplicaremos la condición de que el equilibrio entre los dos subsistemas imaginarios sea mutuamente estable, y de este modo podremos deducir ciertas condiciones matemáticas que tiene que satisfacer la ecuación fundamental de cualquier sistema simple homogéneo dado.

Para el caso especial de los sistemas simples de un solo componente, la consideración de la estabilidad intrínseca es particularmente transparente, y sus resul-

tados son especialmente claros. Por esta razón, desarrollaremos en primer lugar el análisis de este caso especial.

Consideremos un sistema simple de un solo componente con energía U', entropía S', volumen V' y numero de moles N'. Podemos definir una superficie esférica imaginaria en el centro del sistema dado de tal manera que en cualquier momento estén contenidos en ella N moles de material. Los N moles confinados en el interior de esta esfera hipotética constituyen por tanto un subsistema del sistema dado, y el material exterior a la esfera constituye un segundo subsistema, al que llamaremos *subsistema complementario.* La «pared» que separa el subsistema y el subsistema complementario es diatérmica y no rígida, pero restrictiva con respecto al número de moles por definición. Por facilidad, supondremos que el subsistema es muy pequeño en relación con el sistema total, y por consiguiente también en relación con el subsistema complementario:

$$N \ll N' \tag{8.1}$$

Emplearemos la representación energética, y escribiremos la ecuación fundamental en términos de cantidades molares:

$$U' = Nu(s, v) + \tilde{N}\tilde{u}(\tilde{s}, \tilde{v}) \tag{8.2}$$

donde u, s y v son los parámetros molares del subsistema y $\tilde{u}$, $\tilde{s}$ y $\tilde{v}$ los del subsistema complementario. El numero de moles del subsistema es N y el del subsistema complementario es $\tilde{N} \equiv N' - N$. La condición de cierre para el volumen es

$$Nv + \tilde{N}\tilde{v} = V' \tag{8.3}$$

y para las variaciones virtuales de volumen de los subsistemas

$$N\,dv + \tilde{N}\,d\tilde{v} = 0 \tag{8.4}$$

Para aplicar el principio de energía mínima, la entropía total tiene que mantenerse constante:

$$Ns + \tilde{N}\tilde{s} = S' \tag{8.5}$$

Y

$$N\,ds + \tilde{N}\,d\tilde{s} = 0 \tag{8.6}$$

En virtud de la ecuación 8.1, podemos ver que

$$|d\tilde{v}| \ll |dv| \tag{8.7}$$

$$|d\tilde{s}| \ll |ds| \tag{8.8}$$

La pequeñez de $|d\tilde{v}|$ y $|d\tilde{s}|$ en comparación con $|dv|$ y $|ds|$ nos permite despreciar las potencias superiores de $d\tilde{v}$ y $d\tilde{s}$ en el análisis. Esta simplificación es la Única razón de nuestra suposición de que el subsistema es pequeño —una suposición sin efecto esencial alguno en los resultados finales.

Procederemos ahora a nuestras consideraciones principales. Una transferencia virtual de entropía y volumen a través de la superficie hipotética conduce a un cambio de la energía total, dado por un desarrollo de Taylor. De acuerdo con las ecuaciones 8.7 y 8.8, este desarrollo implica una serie infinita de términos relativos al subsistema, mientras que pueden despreciarse todos los términos relativos al subsistema complementario, excepto los de primer orden:

$$\Delta U' = N[du + d^2u + d^3u + \cdots] + \tilde{N}\,d\tilde{u} \tag{8.9}$$

donde

$$du = \frac{\partial u}{\partial s}\,ds + \frac{\partial u}{\partial v}\,dv = T\,ds - P\,dv \tag{8.10}$$

$$d^2u = \tfrac{1}{2}[u_{ss}(ds)^2 + 2u_{sv}\,ds\,dv + u_{vv}(dv)^2] \tag{8.11}$$

$$d^3u = \frac{1}{3!}\left[\frac{\partial^3 u}{\partial s^3}(ds)^3 + 3\frac{\partial^3 u}{(\partial s)^2\,\partial v}(ds)^2\,dv + \cdots\right]$$

$$d\tilde{u} = \frac{\partial \tilde{u}}{\partial \tilde{s}}\,d\tilde{s} + \frac{\partial \tilde{u}}{\partial \tilde{v}}\,d\tilde{v} = \tilde{T}\,d\tilde{s} - \tilde{P}\,d\tilde{v} \tag{8.12}$$

y donde, a su vez,

$$u_{ss} \equiv \frac{\partial^2 u}{\partial s^2} = \frac{\partial T}{\partial s} \tag{8.13}$$

$$u_{sv} = u_{vs} \equiv \frac{\partial^2 u}{\partial s\,\partial v} = -\frac{\partial P}{\partial s} = \frac{\partial T}{\partial v} \tag{8.14}$$

$$u_{vv} \equiv \frac{\partial^2 u}{\partial v^2} = -\frac{\partial P}{\partial v} \tag{8.15}$$

La aplicación de nuestro formalismo usual al sistema compuesto requiere, en primer lugar, la anulación de los términos de primer orden $N\,du + \tilde{N}\,d\tilde{u}$. Esto lleva a la igualdad de las temperaturas y presiones del subsistema y del medio que lo rodea, y confirma simplemente nuestra suposición original de que el sistema total es homogéneo.

El requerimiento de estabilidad es que los términos de segundo orden sean positivos para cualquier proceso virtual imaginable. Esto es,

$$d^2u = \tfrac{1}{2}[u_{ss}(ds)^2 + 2u_{sv}\,ds\,dv + u_{vv}(dv)^2] > 0 \tag{8.16}$$

para todos los pares posibles de valores de ds y dv, excepto el par trivial $ds = dv = 0$.

La cantidad comprendida entre los corchetes es una ,*forma cuadrática homogénea* de las dos variables ds y *di.*. La condición de que la misma sea positiva para todos los pares de valores de ds y dv (excepto el par trivial $ds = dv = 0$) se conoce matemáticamente como ((condición de que la forma cuadrática sea *definida positiva)).*

Supongamos ahora que tenemos una expresión cuadrática en la forma especial de una suma de cuadrados, sin término cruzado, tal como $A\xi_1^2 + B\xi_2^2$. La condición para que esta expresión sea definida positiva es evidentemente que ambas constantes A y B sean positivas y no nulas. Por consiguiente, para analizar el carácter definido positivo de la ecuación 8.16, intentaremos expresarla en términos de nuevas variables, tales que aquélla sea expresable como una suma de cuadrados de éstas. Las nuevas variables serán funciones lineales de las variables anteriores, ds y dv, *y* encontraremos que tienen un significado fisico inmediato. Los coeficientes de los nuevos términos serán funciones de las constantes u_{ss}, u_{st} y u_{vv}, *y* demostraremos también que tienen un significado físico claro.

Con objeto de eliminar el término cruzado en la ecuación 8.16, introduciremos, como nueva variable en lugar de ds, la diferencial de la temperatura

$$dT = u_{ss}\, ds + u_{„.}\, dv \tag{8.17}$$

de donde

$$d^2u = \frac{1}{2}\left[\frac{1}{u_{ss}}(dT)^2 + \left(u_{vt} - \frac{u_{sv}^2}{u_{ss}}\right)(di.)'\right] \tag{8.18}$$

Aunque hemos conseguido así reducir d^2u a una suma de cuadrados, aplazaremos por el momento la consideración de la estabilidad para investigar la interpretación física del coeficiente de *(di.)'*. Examinando la ecuación 8.18. se ve claramente que el coeficiente puede escribirse como

$$\left(u_{vv} - \frac{u_{sv}^2}{u_{ss}}\right) = \left(\frac{\partial^2 u}{\partial v^2}\right)_T \tag{8.19}$$

Una manera más natural de escribirlo es en función del potencial de Helmholtz molar:

$$F/N \equiv f \equiv u - Ts \tag{8.20}$$

para el cual las variables naturales son T y v. A T constante, el término Ts es un término lineal y puede restarse de u en la ecuación 8.19 sin afectar a la derivada segunda. Esto es,

$$\left(u_{vv} - \frac{u_{sv}^2}{u_{ss}}\right) = \left(\frac{\partial^2 u}{\partial v^2}\right)_T = \left(\frac{\partial^2(u - Ts)}{\partial v^2}\right)_T = \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \tag{8.21}$$

Además, como $(\partial f/\partial v)_T = -\mathbf{P}$, tenemos

$$\left(u_{vv} - \frac{u_{sv}^2}{u_{ss}}\right) = \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} = -\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = \frac{1}{v\kappa_T} \tag{8.22}$$

El lector puede comprobar la ecuación 8.22 por los métodos directos de la sección 7.3.

La forma cuadrática 8.18 se convierte en

$$d^2u = \frac{1}{2}\left[\frac{1}{u_{ss}}(dT)^2 + f_{vv}(dv)^2\right] \tag{8.23}$$

Los criterios de carácter definido positivo, y por consiguiente de estabilidad, son

$$u_{ss} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v = T/c_v > 0 \tag{8.24}$$

$$\frac{u_{ss}u_{vv} - u_{sv}^2}{u_{ss}} = f_{vv} = -\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = \frac{1}{v\kappa_T} > 0 \tag{8.25}$$

Los dos criterios (8.24) y (8.25) implican también que

$$u_{vv} = -\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_s > 0 \tag{8.26}$$

El criterio de estabilidad (8.24) puede interpretarse fácilmente. Dividiendo por la temperatura, la cual es intrínsecamente positiva,

$$\frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial s} = \frac{N}{T}\frac{\partial T}{\partial S} = N\frac{dT}{dQ} > 0 \tag{8.27}$$

lo que indica claramente que el aporte de calor a un sistema estable tiene que incrementar su temperatura.

El significado fisico del segundo criterio de estabilidad se expresa en la ecuación 8.25: una expansión isotérmica de un sistema estable tiene que reducir su presión.

El contenido fisico de los dos criterios de estabilidad se conoce como ***principio*** de ***Le Châtelier***. De acuerdo con este principio, el criterio de estabilidad es que los procesos espontáneos inducidos por una desviación del equilibrio se efectúan en la dirección que tiende a restablecer el equilibrio del sistema. Como ejemplo, consideremos dos porciones de un sistema, que tienen temperaturas $T^{(1)}$ y $T^{(2)}$. Si $T^{(1)}$ es mayor que $T^{(2)}$, el sistema ha sufrido una desviación con respecto al estado de equilibrio. El proceso espontáneo que tiene lugar entonces es un flujo de calor desde la temperatura más alta $T^{(1)}$ a la más baja $T^{(2)}$. El principio de Le Châtelier requiere que este proceso tienda a igualar las temperaturas, reduciendo $T^{(1)}$ y aumentando $T^{(2)}$. Esto es, se requiere que la cesión de calor tienda a reducir la temperatura y que la recepción del mismo tienda a aumentarla. Este es precisamente el enunciado formal del primer criterio de estabilidad (ecuación 8.24).

El segundo criterio de estabilidad puede representarse análogamente en función del principio de Le Châtelier. Consideremos dos porciones pequeñas de un sistema grande. Estos subsistemas están separados por una pared imaginaria diatérmica móvil. Cada subsistema está en contacto diatérmico con la gran parte restante del sistema, que actúa como fuente de calor para mantener constante la temperatura. Si las presiones de los dos subsistemas son diferentes, la pared se desplaza desde la región de presión alta a la región de baja presión. La ecuación 8.25 garantiza entonces que este proceso tenderá a igualar las presiones.

En cualquier sistema simple de un solo componente, una porción, arbitrariamente elegida, se encontrará en equilibrio estable con el resto del sistema únicamente si la ecuación fundamental se ajusta a las desigualdades exigidas por los criterios de estabilidad (8.24) y (8.25). Si la ecuación fundamental fuese tal que no se satisficieran las desigualdades, el sistema no podría mantener la homogeneidad. De este modo llegamos a la conclusión de que *la ecuación fundamental de cualquier sistema simple homogéneo ha de ser forzosamente coherente con las desigualdades* (8.24) *y* (8.25).

Se observa frecuentemente que un sistema simple satisface los criterios de estabilidad, pero que a medida que las ligaduras externas se modifican en una dirección particular, las desigualdades se aproximan cada vez más a igualdades. Si extrapolásemos el comportamiento del sistema de una manera continua, podríamos esperar entonces que, para ciertos valores particulares de los parámetros extensivos, el sistema entrara en conflicto con los criterios de estabilidad. En tales casos, se observa que el sistema deja efectivamente de ser homogéneo, y se separa bruscamente en dos o más fases. Los fenómenos de fusión de un sólido y de licuefacción parcial de un gas están íntimamente ligados con la violación de los criterios de estabilidad. En el capítulo 9 presentaremos un tratamiento detallado y explícito de la teoría de las transiciones de fase.

Problemas—Sección 8.1

8.1-1. Demuéstrese que la ecuación fundamental de un gas ideal monoatómico satisface los criterios de estabilidad intrínseca.

8.1-2. Demuéstrese que la ecuación de estado de van der Waals no satisface los criterios de estabilidad intrínseca para todos los valores de los parámetros. Represéntense gráficamente las curvas de P en función de V para T constante (las isotermas del gas) e indíquese la región de inestabilidad.

8.1-3. Demuéstrese que si el subsistema imaginario de la sección 8.1 se toma como un subsistema de volumen constante y no de número de moles constante, se obtiene una serie de criterios de estabilidad intrínseca completamente equivalente a las ecuaciones 8.24 y 8.25.

Sugerencia: La relación de Gibbs-Duhem $s\,dT - v\,dP + d\mu = 0$ puede dividirse por ds e interpretarse para v constante, dando $su_{ss} + vu_{sv} + \frac{\partial\mu}{\partial s} = 0$. Esta ecuación y las dos análogas obtenidas dividiendo por dc y por dN relacionan las cantidades que aparecen en la nueva forma de los criterios de estabilidad con las que aparecen en las ecuaciones 8.24 y 8.25.

8.1-4. Si se intercambian en el análisis los papeles de ds y dv (en particular, en las ecuaciones 8.17-8.18), los criterios de estabilidad a que se llega resultan ser, análogamente a la ecuación 8.24,

$$u_{vv} \equiv -\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_s > 0$$

y, análogamente a la ecuación 8.25.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_P > 0$$

Demuéstrese que estos criterios son completamente equivalentes a los deducidos en el texto.

8.2 Estabilidad mutua de los sistemas de un solo componente

Las desigualdades (8.24) y (8.25) representan los criterios para que un sistema simple de un solo componente sea estable consigo mismo. Si se permite que dos de tales sistemas intrínsecamente estables interactúen a través de una pared no restrictiva, el estado de equilibrio mutuo viene determinado por el principio de energía mínima, y nos enfrentamos con el problema de analizar la estabilidad de este estado de equilibrio mutuo. Demostraremos ahora que el estado de equilibrio predicho por la condición $dU = 0$ será siempre estable, con tal que cada uno de los subsistemas sea intrínsecamente estable en sí mismo. El problema de la estabilidad intrínseca predomina, pues, sobre el problema de la estabilidad mutua.

Consideremos dos subsistemas simples de un solo componente que forman parte de un sistema compuesto dado, y designemos los dos subsistemas por los superíndices 1 y 2. Se supone que la pared interna es diatérmica y no restrictiva con respecto al volumen. La variación de energía en un proceso virtual es

$$\Delta U = N^{(1)}(du^{(1)} + d^2u^{(1)} + \cdots) + N^{(2)}(du^{(2)} + d^2u^{(2)} + \cdots) \tag{8.28}$$

y las cantidades $du^{(1)}$, $du^{(2)}$, $d^2u^{(1)}$, $d^2u^{(2)}$, ... vienen dadas por expresiones análogas a las ecuaciones 8.9-8.11. Los términos de primer orden $N^{(1)}\,du^{(1)} + N^{(2)}\,du^{(2)}$ determinan el estado de equilibrio, y los términos de segundo orden $N^{(1)}\,d^2u^{(1)} + N^{(2)}\,d^2u^{(2)}$ determinan la estabilidad. Con la condición de cierre

$$N^{(1)}\,dv^{(1)} + N^{(2)}\,dv^{(2)} = 0 \tag{8.29}$$

y la restricción de entropía constante

$$N^{(1)}\,ds^{(1)} + N^{(2)}\,ds^{(2)} = 0 \tag{8.30}$$

los términos de segundo orden toman la forma

$$d^2U = N^{(1)}\,d^2u^{(1)} + N^{(2)}\,d^2u^{(2)} = \frac{(N^{(1)})^2}{2}\left[\left(\frac{u_{ss}^{(1)}}{N^{(1)}} + \frac{u_{ss}^{(2)}}{N^{(2)}}\right)(ds^{(1)})^2 + \right.$$

$$\left. + 2\left(\frac{u_{sv}^{(1)}}{N^{(1)}} + \frac{u_{sv}^{(2)}}{N^{(2)}}\right) ds^{(1)}\,dv^{(1)} + \left(\frac{u_{vv}^{(1)}}{N^{(1)}} + \frac{u_{vv}^{(2)}}{N^{(2)}}\right)(dv^{(1)})^2\right] \tag{8.31}$$

Esta expresión es una forma cuadrática homogénea en las variables $ds^{(1)}$ y $dv^{(1)}$, y la condición de estabilidad mutua es que esta forma cuadrática sea definida positiva. Por analogía con las ecuaciones 8.24 y 8.25, los criterios de estabilidad son

$$\frac{u_{ss}^{(1)}}{N^{(1)}} + \frac{u_{ss}^{(2)}}{N^{(2)}} > 0 \tag{8.32}$$

$$\left(\frac{u_{ss}^{(1)}}{N^{(1)}} + \frac{u_{ss}^{(2)}}{N^{(2)}}\right)\left(\frac{u_{vv}^{(1)}}{N^{(1)}} + \frac{u_{vv}^{(2)}}{N^{(2)}}\right) - \left(\frac{u_{sv}^{(1)}}{N^{(1)}} + \frac{u_{sv}^{(2)}}{N^{(2)}}\right)^2 > 0 \tag{8.33}$$

Los criterios de estabilidad intrínseca de los dos subsistemas implican

$$\frac{u_{ss}^{(1)}}{N^{(1)}} > 0, \qquad \frac{u_{ss}^{(2)}}{N^{(2)}} > 0 \tag{8.34}$$

$$\frac{u_{ss}^{(1)}}{N^{(1)}}\frac{u_{vv}^{(1)}}{N^{(1)}} - \left(\frac{u_{sv}^{(1)}}{N^{(1)}}\right)^2 > 0, \qquad \frac{u_{ss}^{(2)}}{N^{(2)}}\frac{u_{vv}^{(2)}}{N^{(2)}} - \left(\frac{u_{sv}^{(2)}}{N^{(2)}}\right)^2 > 0 \tag{8.35}$$

Podemos ver fácilmente que las ecuaciones 8.34 y 8.35 implican a su vez las ecuaciones 8.32 y 8.33. La ecuación 8.34 implica evidentemente la ecuación 8.32, por lo que únicamente queda por demostrar la 8.33. La identidad

$$(A_1 + A_2)(C_1 + C_2) - (B_1 + B_2)^2 \equiv \left(1 + \frac{A_1}{A_2}\right)(A_2C_2 - B_2^2) + \\ + \left(1 + \frac{A_2}{A_1}\right)(A_1C_1 - B_1^2) + (A_1B_2 - A_2B_1)^2/A_1A_2 \tag{8.36}$$

puede demostrarse fácilmente por cálculos algebraicos directos. Si identificamos A con u_{ss}/N, B con u_{sv}/N y C con u_{vv}/N, el primer miembro de la identidad se convierte en la expresión de la ecuación 8.33, mientras que el segundo miembro es evidentemente positivo de acuerdo con las ecuaciones 8.34 y 8.35. De este modo queda demostrada la desigualdad de la ecuación 8.33.

Ha quedado demostrado ahora que *la estabilidad del estado de equilibrio mutuo de dos sistemas simples de un solo componente está garantizada por la estabilidad intrínseca de los sistemas individuales.* Todos los aspectos importantes del problema de la estabilidad termodinámica están incluidos, por consiguiente, en los criterios de estabilidad intrínseca.

8.3 El principio de Le Châtelier-Braun

Aunque la interpretación de los criterios de estabilidad en función del principio de Le Châtelier resulta ser prácticamente evidente por sí misma, es también posible una interpretación más sutil. Este significado más profundo se conoce como *prin-*

cipio de Le Châtelier-Braun. Consideremos un sistema que se saca del equilibrio por alguna perturbación impuesta. La perturbación induce directamente un proceso que, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, tiende a reducir dicha perturbación, a la vez que simultáneamente, pero de modo indirecto., se provocan otros procesos internos diversos. El contenido del principio de Le Châtelier-Braun es que estos procesos inducidos indirectamente tienden también a reducir la perturbación aplicada.

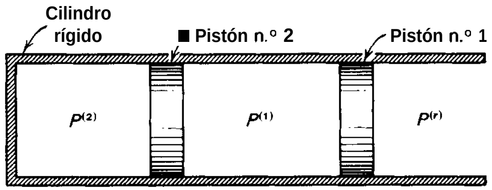


Fig. 8.1 Ilustración del principio de Le Châtelier-Braun.

Un ejemplo sencillo esclarece el significado de este principio. Consideremos un cilindro con un extremo cerrado y provisto de dos pistones móviles, como se muestra en la figura 8.1. Los dos subsistemas confinados tienen presiones $P^{(2)}$ y $P^{(1)}$, y la fuente de presión externa tiene la presion constante $P^{(r)}$. En el equilibrio todas las presiones son iguales, y esta condición determina las posiciones de los dos pistones. Perturbemos ahora el sistema desplazando el pistón n.º 1 hacia fuera, reduciendo así $P^{(1)}$. La diferencia de presión inducida $P^{(r)} - P^{(1)}$ tiende a mover el pistón n.º 1 hacia dentro, aumentando $P^{(1)}$ de acuerdo con el principio de Le Châtelier. Pero, simultáneamente, el pistón n.º 2 tiende a moverse hacia fuera, impulsado por la diferencia de presion $P^{(2)} - P^{(1)}$. Al aumentar así $P^{(1)}$, este proceso secundario tiende también a reducir la diferencia de presión primaria $P^{(r)} - P^{(1)}$.

Un segundo ejemplo está representado por un cilindro con un solo pistón diatérmico móvil. Si el pistón se mueve hacia fuera, reduciendo la presión interna, la temperatura interna resulta también alterada. No sólo se desplazará el pistón hacia dentro, sino que fluirá calor a través del pistón diatérmico. Ambos procesos tienden a aumentar la presion interna.

Para demostrar formalmente el principio de Le Châtelier-Braun, consideraremos dos parámetros extensivos, que designaremos por X_1 y X_2. Sea

$$\mathscr{P}_1 \equiv \frac{\partial U}{\partial X_1} \tag{8.37}$$

$$\mathscr{P}_2 \equiv \frac{\partial U}{\partial X_2} \tag{8.38}$$

expresiones en las cuales la energía se refiere al sistema compuesto global considerado. Si X_1 es el volumen del sistema en el ejemplo precedente, $\mathscr{P}_1$ es la diferencia

de presión entre el sistema y la fuente. Si X_2 es la entropía del sistema, $\mathscr{P}_2$ es la diferencia de temperatura.

En el equilibrio, tanto $\mathscr{P}_1$ como $\mathscr{P}_2$ son cero, *y* la desviación con respecto al equilibrio viene medida por los valores de estas cantidades.

Supongamos que se altera X_1, en tanto que X_2 está ligada. El valor de $\mathscr{P}_1$ se hace diferente de cero; aceptemos, en concreto, que se hace positivo. La variación espontánea de X_1 que resulta es tal que tiende a reducir U. Esto es, $dU\,(=\mathscr{P}_1\, dX_1)$ tiene que ser negativo, por lo que dX también lo es. El principio de Le Châtelier exige que esta variación negativa de X_1 tienda a reducir el valor de $\mathscr{P}_1$, y tenemos el criterio de estabilidad

$$\left(\frac{\partial \mathscr{P}_1}{\partial X_1}\right)_{X_2} > 0 \tag{8.39}$$

Supongamos ahora que se altera X_1, mientras que X_2 se mantiene en su valor original. Entonces se eliminan las ligaduras impuestas sobre ambas, X_1 y X_2, *y* se deja que cada una de ellas evolucione espontáneamente. Veamos en qué dirección cambiará X_2 y el efecto que ello tendrá sobre $\mathscr{P}_1$. La alteración original de X, no sólo hacía el valor de Y, diferente de cero, sino que también hacía diferente de cero Y,. De hecho, el valor de $\mathscr{P}_2$ era

$$\mathscr{P}_2 = \left(\frac{\partial \mathscr{P}_2}{\partial \mathscr{P}_1}\right)_{X_2} \mathscr{P}_1 \tag{8.40}$$

Con objeto de reducir la energía, X_2 cambia espontáneamente, y el signo de dX_2 es opuesto al signo de Y,:

$$\text{signo de } dX_2 = -\text{signo de}\left(\frac{\partial \mathscr{P}_2}{\partial \mathscr{P}_1}\right)_{X_2} \mathscr{P}_1 = \text{s i g n o de } —— \tag{8.41}$$

La variación espontánea de X_2 produce un cambio en $\mathscr{P}_1$, el cual representaremos por $d_2\mathscr{P}_1$:

$$d_2\mathscr{P}_1 \equiv \left(\frac{\partial \mathscr{P}_1}{\partial X_2}\right)_{X_1} dX_2 \tag{8.42}$$

De las ecuaciones 8.41 y 8.42 se sigue que

$$\text{signo de } d_2\mathscr{P}_1 = -\text{signo de}\left(\frac{\partial \mathscr{P}_1}{\partial X_2}\right)_{X_1}\left(\frac{\partial \mathscr{P}_2}{\partial \mathscr{P}_1}\right)_{X_2} \tag{8.43}$$

$$= -\text{signo de}\left[\left(\frac{\partial \mathscr{P}_1}{\partial X_2}\right)_{X_1}\left(\frac{\partial \mathscr{P}_2}{\partial X_1}\right)_{X_2}\Big/\left(\frac{\partial \mathscr{P}_1}{\partial X_1}\right)_{X_2}\right] \tag{8.44}$$

y, por la ecuación de Maxwell apropiada,

$$\text{signo de } d_2\mathscr{P}_1 = \text{s i g n o de}\left[\left(\frac{\partial \mathscr{P}_1}{\partial X_2}\right)^2_{X_1}\Big/\left(\frac{\partial \mathscr{P}_1}{\partial X_1}\right)_{X_2}\right] \tag{8.45}$$

de donde, conforme al criterio de estabilidad (8.39),

$$d_2\mathscr{P}_1 < 0 \tag{8.46}$$

Hemos demostrado así que el cambio espontáneo de X_2 es tal que disminuye la perturbación primaria $\mathscr{P}_1$.

El lector seguramente habrá advertido que el principio de Le Châtelier-Braun se halla más cerca de hacer consideraciones sobre la dinámica de los procesos que sobre la estática. En un examen profundo, se aprecia que el principio es puramente estático, pero al menos da la impresión de tener relación con consideraciones dinámicas. De hecho, proporciona un punto de partida natural para la teoría de la termodinámica irreversible. El principio de Le Châtelier-Braun, expresado en la representación entrópica en lugar de la representación energética, y adecuadamente ampliado por un postulado dinámico adicional, es fundamental en la teoría de los procesos irreversibles.

Problemas-Sección 8.3

8.3-1. Demuéstrese que loa criterios de estabilidad implican que $(1/\alpha)(\partial T/\partial P)_{S,N} > 0$ y razónese la conexión de esta desigualdad con el segundo ejemplo específico del principio de Le Châtelier-Braun dado en la sección 8.3.

8.4 Estabilidad intrínseca de los sistemas generales

Los resultados que obtendremos en esta sección son generalizaciones directas de los resultados obtenidos para sistemas de un solo componente. Recordaremos que para un sistema de un solo componente, con ecuación fundamental

$$u = u(s, v) \tag{8.47}$$

los criterios de estabilidad son (ecuaciones 8.24 y 8.25):

$$u_{ss} > 0 \tag{8.48}$$

y

$$u[T]_{vv} \equiv f_{vv} > 0 \tag{8.49}$$

Para un sistema general tenemos

$$U = U(S, X_1, X_2, \ldots, X_t) \tag{8.50}$$

y definiendo

$$u \equiv U/X_t, \qquad x_0 = S/X_t \quad y \quad x_j = X_j/X_t \tag{8.51}$$

la ecuación fundamental se convierte en

$$u = u(x_0, x_1, \ldots, x_{t-1}) \tag{8.52}$$

Como cantidad X_t puede elegirse un número de moles particular. el número de moles total $\sum_j N_j$, el volumen o cualquier otra magnitud conveniente. En nuestro caso especial de un sistema de un solo componente, X, se eligió como número de moles. Veremos que los criterios de estabilidad son

$$u_{00} > 0 \tag{8.53}$$

$$u[P_0]_{11} > 0 \tag{8.54}$$

$$u[P_0, P_1]_{22} > 0 \tag{8.55}$$

$$u[P_0, P_1, P_2]_{33} > 0 \tag{8.56}$$

Consideremos de nuevo un sistema con ecuación fundamental

$$U' = U'(S', X_1', X_2', \ldots, X_t') \tag{8.57}$$

Puede considerarse que las variables X_j' son el volumen y los diversos números de moles, pero el análisis es más general. Para sistemas complejos, las variables X_j' incluyen parámetros extensivos eléctricos, magnéticos y de otros tipos.

Consideremos un pequeño subsistema con un valor constante de X_t, constituyendo el resto del sistema el subsistema complementario. Con la notación de la ecuación 8.51, la ecuacion fundamental se convierte en

$$U' = X_t u(x_0, x_1, x_2, \ldots, x_{t-1}) + \tilde{X}_t \tilde{u}(\tilde{x}_0, \tilde{x}_1, \tilde{x}_2, \ldots, \tilde{x}_{t-1}) \tag{8.58}$$

donde las cantidades que no llevan signo prima se refieren al subsistema, y la tilde designa el subsistema complementario.

Repitiendo los argumentos de la sección 8.1, la estabilidad depende de que la expresión siguiente sea definida positiva:

$$d^2u = \frac{1}{2}\sum_0^{t-1} u_{jk}\, dx_j\, dx_k \tag{8.59}$$

El procedimiento a seguir consiste en hacer una transformación lineal no singular de variables tal que la forma cuadrática sea una suma de cuadrados de las nuevas variables. Aunque la transformación no es única, un teorema de álgebra, denominado *ley de inercia de Sylvester*, garantiza que el número de coeficientes positivos, negativos y nulos es invariante cualquiera que sea la elección de la transformación. La condición de estabilidad es que todos los coeficientes sean positivos, y esta condición es, por consiguiente, invariante a la elección de la transformación.

Para transformar la forma cuadrática de la ecuación 8.59 a la forma diagonal completaremos el'cuadrado. Se ordenan los términos de algún modo particular, y se eliminan de uno en uno los términos cruzados de la ecuación 8.59. Por consiguiente, es la disposición de los términos de la ecuacion 8.59 lo que determina la transformación final. Nuestras observaciones acerca de la invariancia a la transformación pueden confirmarse observando que los criterios de estabilidad son independientes de la ordenación de los términos de la ecuacion 8.59, aunque el procedimiento detallado depende de dicha disposición.

Para exhibir todos los términos que contienen **dx,,** reformularemos la ecuación 8.59 como

$$d^2u = \frac{1}{2}\left[u_{00}(dx_0)^2 + 2\sum_1^{t-1} u_{0k}\, fx_0\, dx_k + \sum_1^{t-1} u_{jk}\, dx_j\, dx_k\right] \tag{8.60}$$

Para eliminar los términos cruzados que contienen **dx,,** introduciremos la nueva variable

$$dP_0 = u_{00}\, \mathbf{dx,} + \sum_1^{t-1} \mathbf{u,,}\ dx_k \tag{8.61}$$

El cuadrado de dP_0 es

$$(dP_0)^2 = u_{00}{}^2(dx_0)^2 + 2u_{00}\sum_1^{t-1} u_{0k}\, dx_0\, dx_k + \sum_1^{t-1} u_{0j}u_{0k}\, dx_j\, dx_k \tag{8.62}$$

con lo que la ecuacion 8.60 puede reformularse como

$$d^2u = \frac{1}{2}\left[\frac{1}{u_{00}}(dP_0)^2 + \sum_1^{t-1}\left(u_{jk} - \frac{u_{0j}u_{0k}}{u_{00}}\right) dx_j\, dx_k\right] \tag{8.63}$$

Al desarrollar esta etapa, hemos supuesto que **u,,** es distinto de cero. Antes de continuar, vamos a examinar el significado físico de los coeficientes de los términos del sumatorio de la ecuación 8.63.

Examinando la ecuación 8.63, se ve claramente que

$$\left(u_{jk} - \frac{u_{0j}u_{0k}}{u_{00}}\right) = \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x_j\, \partial x_k}\right)_{P_0, x_1, x_2, \ldots} \tag{8.64}$$

donde las derivadas parciales se toman a P_0 constante y valores constantes de las restantes **x,.** Una forma más natural de escribir esta ecuación consiste en observar que para P_0 constante el termino P_0x_0 es sólo lineal en x_k, con lo que

$$\left(u_{jk} - \frac{u_{0j}u_{0k}}{u_{00}}\right) = \left(\frac{\partial^2(u - P_0x_0)}{\partial x_j\, \partial x_k}\right)_{P_0, x_1, \ldots} = \frac{\partial^2\psi^{(0)}}{\partial x_j\, \partial x_k} \tag{8.65}$$

La función $\psi^{(0)}$ es la transformada de Legendre de u con respecto a P_0, y las derivadas parciales de la ecuación 8.65 son las derivadas naturales de $\psi^{(0)}$. La ecuación 8.65 puede escribirse ahora como

$$d^2u = \frac{1}{2}\left[\frac{1}{u_{00}}(dP_0)^2 + \sum_1^{t-1} \psi_{jk}^{(0)}\, dx_j\, dx_k\right] \tag{8.66}$$

Se repite ahora todo el procedimiento, desempeñando la variable dx_1 el papel **que** antes correspondía a dx_0. Para eliminar los términos cruzados que contienen dx_1, introduciremos la nueva variable

$$dP_1^{(0)} = \sum_{1}^{t-1} \psi_{1k}^{(0)}\, dx_k \tag{8.67}$$

Suponiendo que $\psi_{11}^{(0)} \equiv u_{11}^{(0)}$ es diferente de cero, se obtiene

$$d^2u = \frac{1}{2}\left[\frac{1}{u_{00}}(dP_0)^2 + \frac{1}{\psi_{11}^{(0)}}(dP_1^{(0)})^2 + \sum_{2}^{t-1}\left(\psi_{jk}^{(0)} - \frac{\psi_{1j}^{(0)}\psi_{1k}^{(0)}}{\psi_{11}^{(0)}}\right) dx_j\, dx_k\right] \tag{8.68}$$

El significado físico de la cantidad $dP_1^{(0)}$ resulta evidente escribiendo

$$P_1 = \frac{\partial \psi^{(0)}}{\partial x_1} \tag{8.69}$$

de donde

$$dP_1 = \frac{\partial^2 \psi^{(0)}}{\partial P_0\, \partial x_1} dP_0 + \sum_{1}^{t-1} \psi_{1k}^{(0)}\, dx_k \tag{8.70}$$

La comparación con la ecuación 8.67 demuestra que $dP_0^{(0)}$ es la variación total de dP_1 para P_0 constante.

El significado físico de los coeficientes de los términos del sumatorio de la ecuación 8.68 cs también muy claro. Notemos en primer lugar que $dP_0 = dP_1^{(1)} = 0$ implica que $dP_0 = dP_1 = 0$. Entonces, exactamente del mismo modo que en las ecuaciones 8.64 y 8.65, podemos observar que

$$\left(\psi_{jk}^{(0)} - \frac{\psi_{1j}^{(0)}\psi_{1k}^{(0)}}{\psi_{11}^{(0)}}\right) = \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x_j\, \partial x_k}\right)_{P_0, P_1, x_2, \ldots} = \left(\frac{\partial^2(u - P_0x_0 - P_1x_1)}{\partial x_j\, \partial x_k}\right)_{P_0, P_1, x_2,} \tag{8.71}$$

o bien

$$\left(\psi_{jk}^{(0)} - \frac{\psi_{1j}^{(0)}\psi_{1k}^{(0)}}{\psi_{11}^{(0)}}\right) = \psi_{jk}^{(1)} \tag{8.72}$$

donde

$$\psi^{(1)} = u - P_0x_0 - P_1x_1 \equiv u[P_0, P_1] \tag{8.73}$$

La forma cuadrática se ha reducido ahora a la forma

$$d^2u = \frac{1}{2}\left[\frac{1}{u_{00}}(dP_0)^2 + \frac{1}{\psi_{11}^{(0)}}(dP_1^{(0)})^2 + \sum_{2}^{t-1} \psi_{jk}^{(1)}\, dx_j\, dx_k\right] \tag{8.74}$$

La rcitcración del proceso da, finalmente,

$$d^2u = \frac{1}{2}\sum_{0}^{t-1} \frac{1}{\psi_{jj}^{(j-1)}}(dP_j^{(j-1)})^2 \tag{8.75}$$

donde

$$\psi^{(k)} \equiv u - \sum_{0}^{k} P_jx_j \equiv u[P_0, P_1, \ldots, P_k] \tag{8.76}$$

y donde dP_j^k es la diferencial total de P_j para valores constantes de $P_0, P_1, \ldots, P_k$.

Los criterios de estabilidad resultan ser que todos los coeficientes de la ecuación 8.76 sean positivos, o sea

$$\psi_{jj}^{(j-1)} = \left(\frac{\partial P_j}{\partial x_j}\right)_{P_0, P_1, \ldots, P_{j-1}, x_{j+1}, x_{j+2}, \ldots, x_{t-1}} > 0 \quad \text{para todo } j \tag{8.77}$$

Los resultados de las ecuaciones 8.24 y 8.25 obtenidos previamente para sistemas de un solo componente son casos especiales evidentes de la ecuación 8.77.

Existen relaciones bien conocidas entre las formas cuadráticas y ciertas matrices, y el análisis de las formas cuadráticas puede rehacerse en términos del álgebra de matrices. Aunque no se obtiene ningún nuevo resultado esencial mediante tal reestructuración del análisis. la formulación mediante matrices presenta cierto interés y se desarrolla en el apéndice G. El lector puede incluir u omitir el estudio de dicho apéndice sin pérdida de continuidad de la obra.

9

Transiciones de fase de primer y segundo orden

9.1 Transiciones de fase de primer orden en sistemas de un solo componente

Los criterios de estabilidad tienen que ser satisfechos por la ecuación fundamental de todo sistema que deba permanecer homogéneo y estable. Si *no* se satisfacen los criterios de estabilidad, el sistema se separa en dos o más partes. Esta separación recibe el nombre de *transicion de fase*.

Los ejemplos de transiciones de fase son muy comunes. A la presión de 1 atm y a la temperatura de 0 °C, el agua se hace inestable y se separa en una porción sólida (hielo) y una porción líquida, las cuales coexisten en equilibrio. A la presión de 1 atm y a la temperatura de 2,18 K, el helio líquido se separa en dos fases: el helio líquido I y el helio líquido II. Ambas fases son líquidas y coexisten en equilibrio. Otras transiciones de fase son las transiciones polimórficas en los sólidos (por ejemplo, la transformación del sistema tetragonal al cúbico), la ebullición de los líquidos y la aparición de ferromagnetismo o ferroelectricidad. La clasificación de estas transiciones de fase en transiciones de fase de *primer orden* y de *segundo orden* se hará al profundizar en su estudio.

Consideremos por un momento de qué modo imaginario podemos obtener una ecuación fundamental que no satisfaga los criterios de estabilidad y que, por consiguiente, implique una transición de fase. Existen dos procedimientos físicamente interesantes que pueden conducir a tal ecuación. El primero de ellos es el *método de cálculo directo* y el segundo es el *método de ajuste de la curva empírica*.

Por método de cálculo directo entendemos lo siguiente. Supóngase que disponemos del conocimiento completo de las características atómicas o moleculares de cierta especie material. Con su ayuda intentaremos predecir las propiedades de una muestra macroscópica del material. Nuestro problema es sencillo en principio, aunque infunde respeto en detalle; podríamos *suponer* primero que la muestra macroscópica es homogénea, estando rodeada cada molécula por el mismo entorno medio de las moléculas vecinas inmediatas. Pasaríamos entonces a tratar en detalle las interacciones moleculares por los métodos de la teoría cuántica de la materia, y someteríamos estos resultados detallados de la mecánica cuántica a los diversos tipos de suavizados y promedios dictados por la teoría de la mecánica estadística.

Probablemente surgirá al final de nuestro cúmulo de cálculos una predicción teórica de la ecuación fundamental del material. Pero (y esto es lo que deseamos subrayar) nuestro problema no habrá acabado aquí. En efecto, nuestro cálculo estaba basado en la *hipótesis* de que el material es homogéneo. Si la ecuación fundamental predicha satisface totalmente los criterios de estabilidad intrínseca, nuestra hipótesis se ve justificada a posteriori. En cambio, si la ecuación fundamental teórica no satisface totalmente los criterios de estabilidad intrínseca, sabemos que el sistema no permanecerá homogéneo, sino que se separará en dos o más porciones. La ecuación fundamental verdadera diferirá. por consiguiente, de la ecuación teórica inestable pronosticada anteriormente. Evidentemente. es interesante preguntarse de qué manera está relacionada la ecuación fundamental estable verdadera con la ecuación fundamental inestable hipotética deducida directamente al principio*.

El segundo procedimiento capaz de obtener una ecuación fundamental de prueba, que puede resultar posteriormente inestable, es el *método de ajuste de la curva empírica.* Supóngase que nos interesan las propiedades del agua y que realizamos determinaciones empíricas de sus ecuaciones de estado. Supongamos también que estas observaciones, por alguna razón de conveniencia, casualidad o diseño, se realizan sólo en la región de temperatura alta (por encima de la temperatura de ebullición) y en la región de temperatura baja (entre las temperaturas de ebullición y de solidificación). Aunque no se realiza observación alguna en las proximidades del punto de ebullición, las ecuaciones de estado para esta región se interpolan entre las regiones de alta y baja temperatura. La ecuación fundamental predicha a partir de estas ecuaciones de estado interpoladas no satisface las condiciones de estabilidad en la región del punto de ebullición.

La utilísima ecuación de estado de van der Waals ilustra los dos métodos expuestos. Dicha ecuación puede *deducirse* a partir de un modelo molecular muy simplificado, pero básicamente es un resultado del ajuste de la curva empírica. Para muchas sustancias simples que sufren transiciones líquido-gas, la ecuación de estado de van der Waals representa bastante bien sus propiedades por encima y por debajo del punto de ebullición. La ecuación empirica interpolada es

$$P = \frac{NRT}{V - bN} - \frac{N^2 a}{V^2} \tag{9.1}$$

donde a y b son constantes a determinar empíricamente para el sistema particular de que se trate.

Con objeto de investigar las consecuencias detalladas de la inestabilidad, supondremos que se nos ha dado una ecuación de estado de prueba de la forma general indicada esquemáticamente en la figura 9.1. La ecuación de van der Waals tiene esta forma general, pero no vamos a limitar la discusión a ninguna ecuación analítica particular. En la figura 9.1 se representa la presión P en función del volumen molar v para diversos valores de la temperatura T $(T_1 < T_2 < T_3 \ldots)$.

* Véase una discusión de los aspectos mecánico-estadísticos de dicho cálculo en T. L. Hill, *Statistical Mechanics*, McGraw-Hill, Nueva York, 1956, pág. 164, o en L. van Hove, *Physica* **15,** 951 (1949).

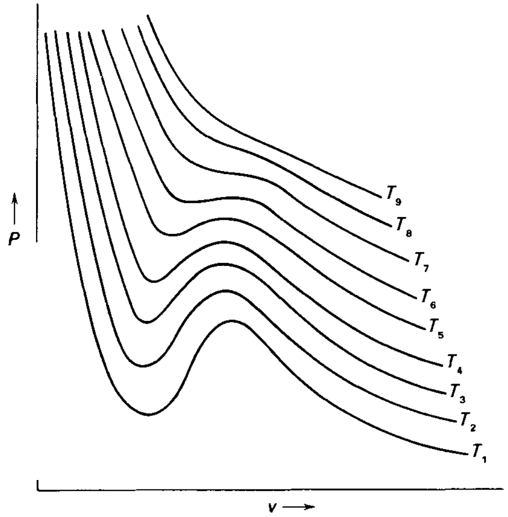


Figura 9.1

Se observa inmediatamente que la ecuación de estado no satisface del todo los criterios de estabilidad intrínseca. En efecto, uno de estos criterios es que

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T < 0 \tag{9.2}$$

y esta condición se viola claramente en la porción FKM de una isoterma típica que, por claridad, se representa por separado en la figura 9.2. Por consiguiente,

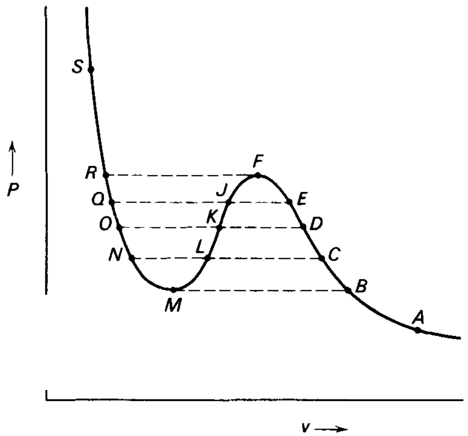


Figura 9.2

en esta sustancia debe producirse una transición de fase, y veremos que las características de esta transición pueden estudiarse sobre la base de la ecuación de estado de la figura 9.2.

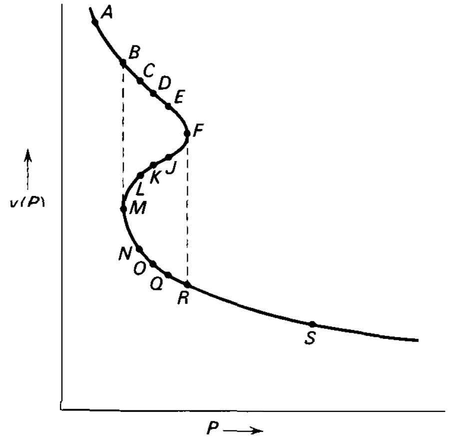


Figura 9.3

Puede obtenerse una perspectiva interesante mediante una representación alternativa de la ecuación de estado dada. Según la relación de Gibbs-Duhem tenemos

$$d\mu = -s\,dT + v\,dP \tag{9.3}$$

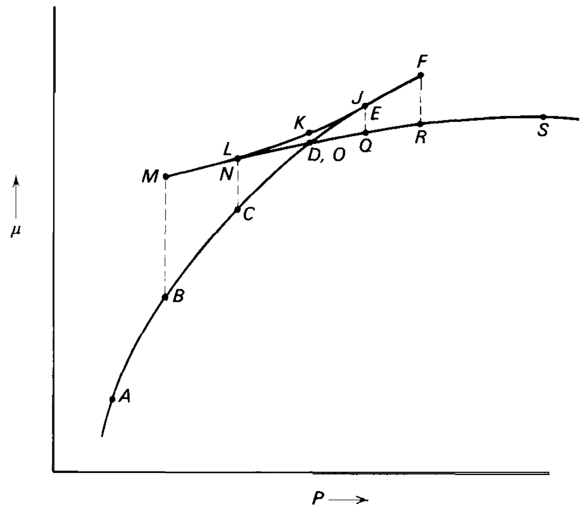


Figura 9.4

e integrando a temperatura constante

$$\mu = \int v\,dP + \phi(T) \tag{9.4}$$

donde $\phi(T)$ es una función indeterminada de la temperatura, que aparece como ((constante de integración)). El integrando $v(P)$, para temperatura constante, está dado por la figura *9.2,* la cual se representa de forma más cómoda con P como abscisa y u como ordenada, tal como se muestra en la figura 9.3. Asignando arbitrariamente un valor al potencial químico en el punto ***A*,** podemos calcular ahora el valor de μ en cualquier otro punto de la misma isoterma, tal como B, puesto que, según la ecuación *9.4.*

$$\mu_B - \mu_A = \int_A^B v(P)\,dP \tag{9.5}$$

De este modo se obtiene la figura *9.4*. Esta figura, en la que se representa μ en función de P, puede considerarse como una sección plana de la representación tridimensional de μ en función de P y T, como se muestra en la figura *9.5*. En ésta se representan cuatro secciones diferentes de temperatura constante de la superficie μ,

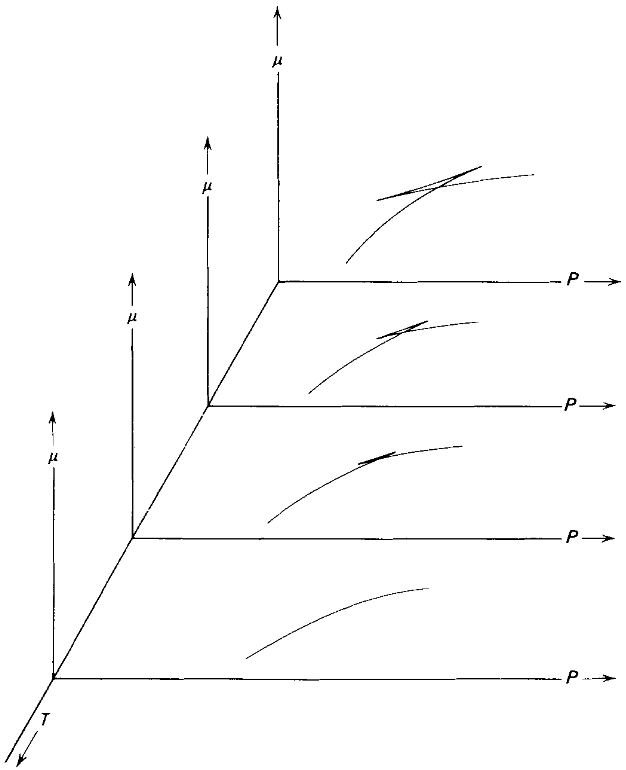


Figura 9.5

correspondientes a cuatro isotermas de la figura 9.1. Se observa también que el bucle cerrado de las curvas de μ en función de P, que resulta del hecho de que $v(P)$ es una función con valor triple de P (véase la figura 9.3), desaparece a temperaturas altas, de acuerdo con la figura 9.1.

Finalmente, observaremos que la relación $\mu = \mu(T, \mathrm{P})$ constituye una relación fundamental para 1 mol del material, dado que el potencial químico μ es la función de Gibbs por mol. Puede parecer entonces que, según la figura 9.5, casi se ha logrado la deducción de la ecuación fundamental a partir de una sola ecuación de estado dada, pero debe recordarse que, aunque cada una de las intersecciones de la superficie μ con los planos de temperatura constante de la figura 9.5 tiene la forma apropiada, todas ellas contienen la ((constante)) aditiva $\phi(T)$, que varía de un plano de temperatura a otro. Por consiguiente, no conocemos la forma completa de la superficie $\mu(T, \mathrm{P})$, aunque ciertamente podamos formarnos una imagen mental bastante aceptable de sus propiedades topológicas esenciales.

Habiendo descrito así con algún detalle las propiedades de nuestra ecuación fundamental hipotética, volvemos ahora a considerar la estabilidad, o carencia de estabilidad, del sistema al que se refiere aquélla.

Consideraremos un sistema que se encuentra en el estado ***A*** de la figura 9.3 o 9.4 y en contacto con una fuente de temperatura y presion. La presión de la fuente se incrementa cuasiestáticamente, lo que conduce al aumento cuasiestático correspondiente de la presión del sistema. La temperatura se mantiene estrictamente constante. El sistema evoluciona a lo largo de la isoterma de la figura 9.3 desde el punto ***A*** hacia el punto B. Para presiones menores que P_B (correspondiente al punto B) vemos que el volumen del sistema (para presion y temperaturas dadas) es uniforme y único. En cambio, a medida que la presión aumenta por encima de P_B, se hacen asequibles al sistema tres estados con valores iguales de P y T, como, por ejemplo, los estados designados por C, L y N. De estos tres estados, L es inestable, pero tanto en C como en N el equilibrio es estable y la función de Gibbs tiene un mínimo (local). Estos dos valores mínimos locales de la función de Gibbs

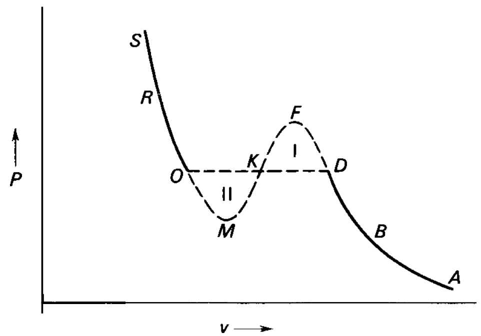


Figura 9.6

(o de $\mu = G/N$) se indican por los puntos C y N en la figura 9.4. Ahora bien, el que el sistema seleccione en la realidad el estado C o el estado N depende de cual de estos dos mínimos locales de la función de Gibbs sea el mínimo más bajo, o mínimo absoluto. De la figura 9.4 se deduce claramente que el estado C es el estado físico verdadero correspondiente a estos valores de presión y temperatura.

Cuando sigue elevándose lentamente la presión de la fuente, y por tanto la del sistema, llega a alcanzarse el punto Único D. En este punto, la superficie μ se corta a si misma, como se muestra en la figura 9.4, y el mínimo absoluto de μ o G a partir de dicho punto corresponde a la otra rama de la curva. Así. a la presión $P_E = P_Q$, que es mayor que P_D, el estado físico es Q. Por debajo de P_D la rama de la derecha de la isoterma que se muestra en la figura 9.3 es la rama físicamente significativa, mientras que por encima de P_D es la rama izquierda la que tiene valor físico significativo. La isoterma física así deducida a partir de la isoterma hipotética de la figura 9.3 es, por tanto, tal como se muestra en la figura 9.6.

Los puntos D y O vienen determinados por la condición de que $\mu_D = \mu_O$ o bien, de acuerdo con la ecuación 9.4,

$$\int_D^O v(P)\, dP = 0 \tag{9.6}$$

donde la integral se toma a lo largo de la isoterma hipotética. Haciendo referencia a la figura 9.3, vemos que puede darse a esta condición una interpretación gráfica directa descomponiendo la integral en varias partes:

$$\int_D^F v\, dP + \int_F^K v\, dP + \int_K^M v\, dP + \int_M^O v\, dP = 0 \tag{9.7}$$

y reordenando como sigue:

$$\int_D^F v\, dP - \int_K^F v\, dP = \int_M^K v\, dP - \int_M^O v\, dP \tag{9.8}$$

Ahora bien, la integral $\int_D^F v\, dP$ es el área bajo el arco DF en la figura 9.3, y la integral $\int_K^F v\, dP$ es el área bajo el arco KF. La diferencia entre estas integrales es el área comprendida en la región cerrada $DFKD$. o sea el área marcada I en la figura 9.6. Análogamente, el segundo miembro de la ecuación 9.8 representa el área II de la figura 9.6, y los puntos singulares O y D vienen determinados, por consiguiente, por la condición gráfica

$$\text{área I} = \text{área II} \tag{9.9}$$

Para presiones ligeramente inferiores a P_D, el volumen molar es relativamente grande, mientras que para presiones ligeramente superiores a P_D el volumen molar es relativamente pequeño; el volumen molar experimenta un cambio discontinuo a la presión de la transición de fase. Análogamente, diversas propiedades cambian discontinuamente en la transición, y la sustancia puede parecer totalmente diferente

a presiones inmediatamente inferiores e inmediatamente superiores a P_D. Las dos formas de la sustancia se denominan fases. Se dice que los estados de la rama derecha de la isoterma pertenecen a una fase del sistema, y que los estados de la rama izquierda de la isoterma pertenecen a una fase diferente.

Para una isoterma de la forma que hemos venido considerando, vemos que la fase de P baja y v alto es una fase de pequeña pendiente: es decir, $-(\partial P/\partial v)_T$ es pequeño en magnitud y la sustancia es fuertemente compresible. La fase de P alta y v bajo es mucho más densa, y $-(\partial P/\partial v)_T$ tiene una magnitud mucho mayor, por lo que esta fase es relativamente incompresible. Tal isoterma es la que puede esperarse para una transición gas-líquido, correspondiendo la porción de la derecha de la isoterma a la fase gaseosa. y la porción de la izquierda, a la fase líquida.

Haciendo de nuevo referencia a la figura 9.1, observaremos que podemos seleccionar un punto en la porción «gaseosa» de la isoterma T_1, calentar el sistema hasta T_3 a volumen constante (siguiendo una trayectoria vectorial en la figura), comprimirlo a la temperatura constante T, y enfriarlo a volumen constante, alcanzando de este modo la porción «líquida» de la isoterma T_1. En este proceso no se produce transición de fase alguna, y es imposible decir en qué punto el sistema ha dejado de ser gaseoso y se ha convertido en líquido. Esta situación ilustra que los términos gaseoso y líquido tienen más connotación intuitiva que denotación estricta, y prescindiremos aquí de dar definiciones. La distinción es irrelevante para nuestra discusión general de las transiciones de fase.

Si la transición de fase ocurre entre dos formas de un sólido, como en la transición de la estructura cristalina cúbica centrada en las caras a la estructura centrada en el cuerpo, que se produce en el hierro, puede esperarse que las pendientes de las porciones izquierda y derecha de las isotermas en una gráfica P-v sean aproximadamente iguales. Salvo esta diferencia de detalle, la forma de las isotermas suele ser sustancialmente la misma que se muestra en la figura 9.1. El formalismo que hemos descrito es absolutamente general y se aplica a transiciones gas-líquido, gas-sólido, líquido-sólido, sólido-sólido y de otros tipos. La característica decisiva es simplemente la propiedad de entrecruzarse de la superficie y, como se muestra en la figura 9.5.

Problemas—Sección 9.1

9.1-1. Hállense las temperaturas de ebullición del O, a las presiones de 1 atm y de 0,5 atm. Utilícense las constantes de van der Waals dadas en la tabla D.3.

9.2 Discontinuidad del volumen: regla de la palanca

Presenta cierto interés examinar los detalles de una transición de fase, y vamos a considerar en primer lugar los cambios de volumen asociados con la transición. Como hemos visto, la dependencia del volumen respecto a la presión es discontinua a lo largo de una isoterma, presentándose esta discontinuidad a la presión de la transición de fase.

Consideremos la isoterma de la figura 9.6 y supongamos que un sistema tiene una presión exactamente igual a aquélla a la que se produce la transición de fase. En estas condiciones, el sistema puede encontrarse tanto en el estado D como en el O, o bien cualquier fracción arbitraria del sistema puede hallarse en el estado D y el resto en el estado O. Así, a la temperatura de 0 °C y la presión de 1 atm podemos tener el agua completamente en la fase líquida o completamente en la fase sólida de hielo, o bien podemos tener cualquier fracción del agua solidificada y flotando en equilibrio en la fase líquida, como los cubitos de hielo flotan en un vaso de agua.

Si la fraccion x_D de un sistema se encuentra en la fase menos condensada, en equilibrio con la fraccion $x_O = 1 - x_D$ de la fase más condensada, el volumen molar medio v_T del sistema total es, evidentemente,

$$v_T = x_D v_D + x_O v_O \tag{9.10}$$

$$= v_O + x_D(v_D - v_O) \tag{9.11}$$

El estado de esa mezcla se representa convencionalmente por un punto, para el valor apropiado de v, en la recta que une los puntos O y D, como el representado por el estado T en la figura 9.7.

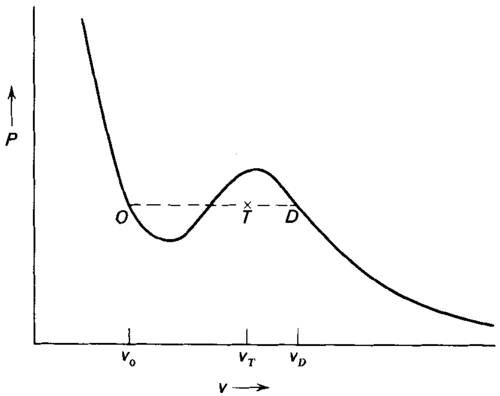


Fig. 9.7 Regla de la palanca.

La relación entre tal estado, que representa un sistema de dos fases, y las fracciones molares de cada una de las fases se suele expresar por la ***regla de*** la palanca. Tenemos

$$(x_D + x_O)v_T = x_D v_D + x_O v_O \tag{9.12}$$

de donde

$$\frac{x_O}{x_D} = \frac{v_D - v_T}{v_T - v_O} \tag{9.13}$$

La cantidad (u, – u) está representada por la distancia ***TD*** en la figura 9.7, mientras que la cantidad (u, – u,) está representada por la distancia ***OT.*** Así, la regla de la palanca (ecuación 9.13) establece que las fracciones molares de las dos fases representadas por el punto ***T*** están en relación inversa a las distancias de ***T*** a los puntos ***O*** y ***D.***

Aunque el volumen de un sistema es una función ***matemáticamente*** discontinua de la presión a lo largo de una isoterma, tal como la que se muestra en la figura 9.6, vemos que esto no exige la existencia de un proceso *físicamente* discontinuo. Un sistema que evoluciona a lo largo de la isoterma desde ***A*** hasta S cambia su volumen total continuamente, manteniendo su presión constante durante su paso de D a ***O*** y aprovechando la coexistencia de dos fases, lo que es posible para dicha presión particular.

Problemas—Sección 9.2

9.2-1. Cien gramos de agua se encuentran a una temperatura de 120 "C. Si 10 g se hallan en la fase de vapor y 90 g en la fase líquida, ¿cuál será la presión y cuál el volumen total del sistema? Empléense las constantes de van der Waals dadas en la tabla D.3.

9.2-2. Sea x la fracción en peso de fase sólida en un sistema bifásico sólido-líquido. Si se modifica la temperatura a volumen total constante, hállese la razón de variación de x; esto es, determínese dx/dT. Supóngase que los parámetros convencionales v, α, κ_T, c_P son conocidos para ambas fases.

9.3 Discontinuidad de la entropía: calor latente

En la transición de fases, no sólo se produce un cambio no nulo en el volumen molar, sino que aparecen también cambios no nulos asociados en la energía molar y la entropía molar. El cambio de entropía puede calcularse por integración de

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv \tag{9.14}$$

a lo largo de la isoterma hipotética ***OMKFD.*** Alternativamente, basándonos en el diagrama mnemotécnico termodinámico, podemos escribir

$$\Delta s = s_D - s_O = \int_{OMKFD} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv \tag{9.15}$$

En la figura 9.8 se encuentra una interpretación geométrica de esta diferencia de entropía, en términos del área comprendida entre isotermas próximas.

La variación de la entropía molar está asociada a un intercambio de calor entre el sistema y la fuente. Este calor es simplemente ***T As*** y se conoce como ***calor latente por mol***, designado generalmente por la notación ***l.*** Para ser explícitos, indicaremos

mediante subíndices de *1* el orden en que las entropías molares aparecen en el segundo miembro:

$$l_{DO} = T(s_D - s_O) \qquad (9.16)$$

Así, l_{DO} es el calor *cedido* por un mol de material que experimenta la transición de D a O.

Si la transición de fase tiene lugar entre las fases sólida y líquida, el calor latente se denomina *calor de fusión;* si aquélla tiene lugar entre fases líquida y gaseosa, *calor de vaporización; y* si la transición es entre fases sólida y gaseosa, *calor de sublimación.*

De acuerdo con el significado fundamental cuántico-estadístico de la entropía como medida del desorden, cabe esperar que la fase más condensada tenga el valor más pequeño de entropía. Por consiguiente, el calor latente l_{DO} debe ser positivo si el subíndice O se refiere a la fase más condensada.

Para el agua pura a 0 °C, la transición líquido-sólido tiene lugar a la presión de 1 atm. El calor latente o calor de fusión $l_{\text{liq-sol}}$ es entonces 80 cal/g, o sea, 1440 cal/mol. A la temperatura de 100 °C, la transición líquido-gas ocurre también a la presión de 1 atm, y el calor de vaporización $l_{\text{gas-liq}}$ es 540 cal/g, o sea, 9720 cal/mol.

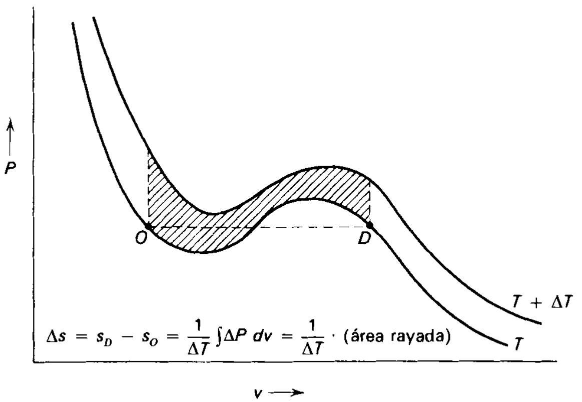


Figura 9.8

Cuando el sistema se transforma a temperatura y presión fijas de la fase pura O a la fase pura D, absorbe una cantidad de calor por mol igual a l_{DO} = T *As*. El cambio de volumen por mol es $\Delta v = v_D - v_O$ y dicho cambio está asociado a una transferencia de trabajo igual a P Δv. Por consiguiente, el cambio total en la energía molar es

$$\Delta u = u_D - u_O = T\,\Delta s - P\,\Delta v \qquad (9.17)$$

Problemas—Sección 9.3

9.3-1. Hállese el calor latente por mol del O, a la presión de 1 atm. Utilícense las constantes de van der Waals dadas en la tabla D.3; recuérdese el problema 9.1-1.

9.4 Lugares geométricos de las fases: ecuación de Clausius-Clapeyron

Volviendo a la figura 9.6, hemos visto que los criterios de estabilidad nos permiten subdividir en tres porciones la isoterma representada. La porción situada a la izquierda de O está asociada con una fase (digamos, para concretar, la fase líquida). La porción OMKFD de la isoterma hipotética se rechaza como inestable, mientras que la porción de la isoterma que queda a la derecha de D está asociada con una segunda fase: la fase gaseosa. Entonces, el diagrama total *P-v* de la figura 9.1 puede dividirse trazando una curva a través de los puntos de transición de fase O y D de cada isoterma, como se indica en la figura 9.9. Segun esto, un sistema con presión P y volumen molar υ correspondientes a la porción inferior derecha de la figura 9.9 se encuentra en la fase gaseosa; en la porción inferior de la izquierda, estará en la fase líquida; y dentro del lugar geométrico en forma de parábola invertida estará constituido por una mezcla de fases liquida y gaseosa cuya composición sigue la regla de la palanca. Como se indicó en los últimos párrafos de la sección 9.1, no es posible trazar un límite definido entre las regiones líquida y gaseosa; un sistema que evolucione desde la región líquida a la gaseosa. por un camino que evite el área parabólica invertida de la figura 9.9, se transforma continua y uniformemente. sin sufrir ninguna alteración discontinua de sus propiedades.

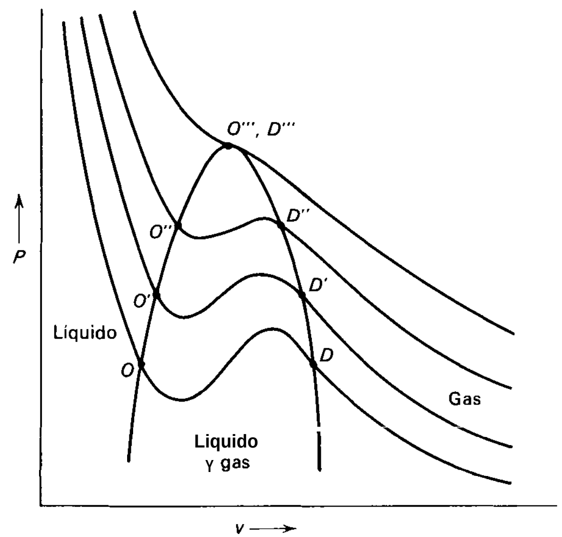


Figura 9.9

Otra representación de los estados correspondientes a cada una de las fases posibles de un sistema se deduce de la figura 9.5, en la que se representa μ en función de T y P. La superficie μ puede ser entrecruzada, como se muestra en la figura, y la curva a lo largo de la cual se cortan las dos ramas de la superficie (como el punto D o el O de la figura 9.4) determina el lugar geométrico de los estados para los cuales ocurre la transición de fase. Supongamos que proyectamos ahora la curva de intersección de las dos ramas de la superficie μ sobre el plano P-T. O bien que, en cada sección ***p-P,*** como se indica en la figura 9.4, proyectamos el punto D o el O sobre el eje P; los puntos asi proyectados determinan una curva tal como la representada en la figura 9.10, y resulta evidente la distinción entre las dos regiones, correspondientes a fases diferentes.

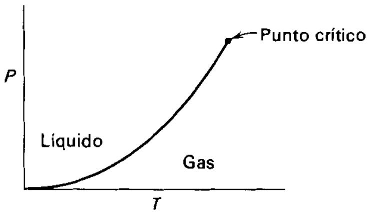


Figura 9.10

La terminación de la curva de fases corresponde al vértice de la región de mezcla en la figura 9.9 (por encima del cual las isotermas son monótonas) y a la desaparición del característico entrecruzamiento de la superficie μ a temperatura alta en la figura 9.5. El estado singular así determinado en cada una de las figuras es el *punto crítico.* La *temperatura crítica* y la *presión crítica* son los valores de la temperatura y la presión en el punto crítico.

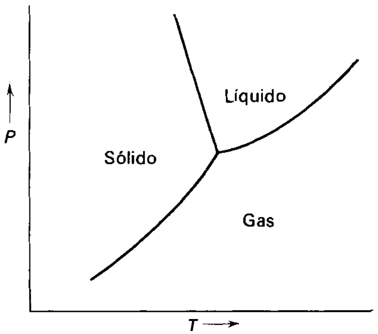


Figura 9.11

Si un sistema tiene mas de dos fases, el diagrama de fases puede tener un aspecto semejante al del agua, que se ilustra en la figura 9.11. La posible complejidad de tales diagramas está rigurosamente limitada por la regla de las fases de Gibbs, explicada en la sección 9.6.

La pendiente de una curva de fases en un diagrama ***P-T*** puede relacionarse con el calor latente y con la discontinuidad del volumen por la ecuación de Clausius-Clapeyron. Consideremos los cuatro estados que se muestran en la figura 9.12: los estados ***A*** y ***A'*** son coincidentes pero corresponden a fases diferentes, y lo mismo ocurre con los estados B y B'. Esto es, ***A*** y B deben asociarse con la región del lado izquierdo de la figura 9.12, y ***A'*** y B' con la región del lado derecho. Se supone que la diferencia de presión $P_B - P_A = P_{B'} - P_{A'}$ es infinitesimal $(= dP)$, y la diferencia de temperatura $T_B - T_A \equiv dT$. La pendiente de la curva es dP/dT.

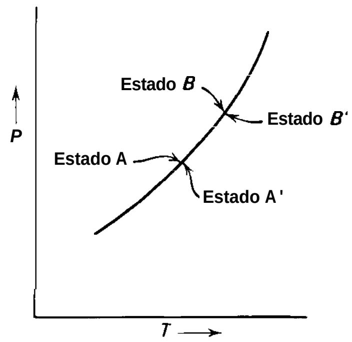


Figura 9.12

Ahora bien, el equilibrio de fases requiere que

$$\mu_A = \mu_{A'} \tag{9.18}$$

y

$$\mu_B = \mu_{B'} \tag{9.19}$$

de donde

$$\mu_B - \mu_A = \mu_{B'} - \mu_{A'} \tag{9.20}$$

Pero

$$\mu_B - \mu_A = -s\,dT + v\,dP \tag{9.21}$$

y

$$\mu_{B'} - \mu_{A'} = -s'\,dT + v'\,dP \tag{9.22}$$

donde s y s' son las entropías molares, y v y v' son los volúmenes molares en cada una de las fases. Introduciendo las ecuaciones 9.21 y 9.22 en la ecuación 9.20 y reordenando los términos, encontramos fácilmente

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s' - s}{v' - v} \tag{9.23}$$

o bien

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} \tag{9.24}$$

donde Δs y Δv son las discontinuidades en la entropía molar y el volumen molar asociadas con la transición de fase. De acuerdo con la ecuación 9.16, el calor latente es

$$l = T\,\Delta s \tag{9.25}$$

de donde

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l}{T\,\Delta v} \tag{9.26}$$

Esta es la ecuación de Clausius-Clapeyron.

Consideremos una transición sólido-líquido con un calor latente positivo ($s_{liq} > s_{sol}$). La pendiente de la curva de fases será positiva, y un incremento de presión elevará la temperatura de transición; o bien, si el sistema se mantiene a temperatura constante, un incremento de presión tenderá a desplazar el sistema de la fase líquida a la sólida, de acuerdo con el principio de Le Châtelier. En el caso del agua, la pendiente de la curva de transición sólido-líquido es negativa, como se muestra en la figura 9.11. Esto está asociado con la anomalía de que el volumen específico de la fase sólida es mayor que el de la fase líquida, peculiaridad esta responsable del hecho de que el hielo flote sobre el agua y de que los océanos no se hayan congelado desde el fondo hacia la superficie.

Problemas—Sección 9.4

9.4-1. Un cierto líquido, cuyo calor de vaporización es de 1000 cal/mol, hierve a 127 °C a la presión de 800 mm Hg. ¿A qué temperatura hervirá si la presión se eleva a 810 mm Hg?

9.4-2. Una larga columna vertical de un cierto liquido se mantiene en condiciones isotérmicas a la temperatura de −5 °C. El material situado por debajo de un determinado punto de la columna se halla en estado sólido; el situado por encima de este punto se mantiene liquido. Se reduce ahora la temperatura a −5,2 °C, y se observa que la interface sólido-líquido se desplaza hacia arriba 40 cm. El calor latente es 2 cal/g y la densidad de la fase líquida es 1 g/cm³. Hállese la densidad de la fase sólida.

Sugerencia; Obsérvese que la presión en la posición original de la interfase permanece constante.

Respuesta: 2.6 g/cm³.

9.4-3. Se encuentra que un cierto líquido hierve a una temperatura de 95 °C en la cima de una colina, mientras que lo hace a 105 °C en la base. El calor latente es 1000 cal/mol. ¿Cuál es la altura aproximada de la colina?

9.4-4. La prueba siguiente se realiza con frecuencia en las clases de física elemental. Se cuelgan dos pesas en los extremos de un alambre, que pasa por encima de un bloque de hielo. El alambre atraviesa gradualmente el bloque de hielo, pero el bloque permanece intacto aun después de que el alambre lo ha atravesado por completo. Explíquese este fenómeno de recongelación.

9.5 Estados metastables en las transiciones de fase

Volvamos ahora al estudio del mecanismo real de la transición de fase, y consideremos de nuevo un sistema de un solo componente en el punto *A* de la isoterma de la figura 9.2. Se supone que el sistema se encuentra en el interior de un cilindro provisto de un pistón móvil, y que se incrementa la presión lenta y continuamente, manteniéndose constante la temperatura por contacto diatérmico con una fuente de calor. El sistema se desplaza lentamente hacia la izquierda a lo largo de la isoterma hacia el estado B y posteriormente hacia D. Como hemos visto, el sistema en el punto D se descompone en dos fases, permaneciendo una porción en el estado D y apareciendo otra en el estado O. La razón de esta transición es que, aunque estados tales como E corresponden a mínimos locales de la función de Gibbs, el estado Q corresponde a un mínimo local más bajo. Así, el sistema que ha evolucionado hasta el estado E encuentra que es preferible otro estado, con la misma presión y temperatura pero de mayor densidad (v menor), y lo selecciona. No obstante, si el lector nos permite el lujo de una terminología antropomórfica, podemos preguntarnos ahora cómo es que el sistema, que se ha desplazado lentamente hasta el estado D, llega a conocer la existencia y el atractivo del estado competidor O. Podemos imaginar perfectamente que el sistema en D, enfrentado al desagradable resultado de una función de Gibbs creciente se arriesga a alterar su estado ligeramente, y regresa de esta breve excursión exploratoria al estado D, localmente preferible. Supuesto esto, ¿cómo puede llegar a saber que mucho más lejos, en O, existe un estado todavía más atractivo? Para contestar a esta pregunta es preciso apelar a la perspectiva que proporciona la mecánica estadística. De acuerdo con ella, el microestado de un sistema en equilibrio no permanece estático, sino que el sistema sufre en todo momento fluctuaciones rápidas. Por medio de estas fluctuaciones el sistema sondea y explora hasta descubrir el estado correspondiente al valor mínimo del potencial de que se trate. Específicamente, refiriéndonos a nuestro sistema particular que ha llegado al estado D, el sistema no permanece en reposo a escala microscópica, sino que se producen fluctuaciones locales de densidad de un punto a otro, siendo la densidad media la correspondiente al punto D. Por supuesto, las fluctuaciones pequeñas de densidad son las más probables, y las fluctuaciones grandes, tales como la requerida para llevar una pequeña porcion del sistema al estado **O**, son en realidad muy raras. Así, el sistema puede permanecer durante un tiempo muy largo en el punto D, hasta que finalmente se produce una gran fluctuación espontánea, que lleva una pequeña porcion del sistema a O. Esta fluctuacion, al contrario que otras, no decae, dado que la porción del sistema que ha llegado a O encuentra este nuevo estado tan satisfactorio como su estado inicial. Tal porción del sistema fluctuada y estable se convierte entonces en un núcleo para el crecimiento de la segunda fase. El estudio de la formación y el crecimiento de tales núcleos de fase constituye una rama importante de la teoría cinética moderna.

En la mayoría de los casos prácticos, un sistema que ha llegado al estado D no tiene que esperar la eventual aparición de la fluctuacion espontánea que lo lleve a O, puesto que frecuentemente son inducidas fluctuaciones artificiales por mecanismos externos. Así, una sacudida mecánica o un ligero golpe aplicados al sistema producen ondas longitudinales, con regiones de condensación y rarefacción.

La región de condensación es la región de volumen molar pequeño; por consiguiente, es la región en la que el sistema puede llegar al estado O y en la que se forma el núcleo de fase.

Si se comprime lentamente un sistema y se evitan con todo cuidado las perturbaciones extrañas, el sistema puede permanecer en el estado D durante un tiempo muy largo sin la formación de un núcleo de fase O. De hecho, el sistema puede llevarse, con gran cuidado, a lo largo de la isoterma, más allá del punto D hasta E y, en principio, hasta F. La porción DEF de la isoterma corresponde, por tanto, a los estados *metastables* del sistema, como sucede con la porción OM. El segmento intermedio MKF viola los criterios de estabilidad intrínseca y corresponde a estados inestables; por muchas precauciones que se tomen, nunca podrá conseguirse que un sistema adquiera el estado homogéneo correspondiente.

Un ejemplo de un estado metastable de un sistema es el agua «sobreenfriada»: Se trata de agua que se ha enfriado por debajo de 0 °C a la presión de 1 atm. Un ligero golpecito dado a un vaso de agua que se encuentre en estas condiciones provoca una repentina y espectacular cristalización del sistema.

9.6 Transiciones de fase de primer orden en sistemas simples multicomponentes: regla de las fases de Gibbs

Los criterios de estabilidad de los sistemas multicomponentes se han dado en el capítulo 8 y son semejantes en su forma a los criterios de estabilidad de los sistemas de un solo componente. Si no se satisfacen los criterios de estabilidad, se produce una transición de fase de una manera totalmente análoga a la que hemos estudiado en detalle en las secciones anteriores. Sin embargo, los números de moles se encuentran generalmente en proporciones diferentes en cada fase, por lo que las fases difieren no sólo en la forma cristalina o en su ordenación atómica, sino también en su composición total. Una mezcla de H_2O y ClNa llevada a la temperatura de ebullición sufre una transición de fase en la que la fase gaseosa es agua casi pura, mientras que la fase líquida coexistente contiene ambos constituyentes: la diferencia de composición entre las dos fases es, en este caso. la base de la purificación por destilación.

El mecanismo de transición de fase de los sistemas multicomponentes es una generalización directa del correspondiente a los sistemas de un solo componente, y la interpretación geométrica en términos de las superficies de la función de Gibbs puede hacerse directamente. La función de Gibbs es una función de T, P, N,, N,, . . . , N,; su representación ha de realizarse en el espacio multidimensional correspondiente. Los conceptos geométricos son idénticos a los ya desarrollados, pero resultan más complejos en detalle debido a la mayor dimensionalidad del espacio.

Suponiendo que efectivamente se produzca una transición de fases, ya sea en un sistema con uno o con varios componentes, nos enfrentamos al problema de averiguar cómo puede tratarse tal sistema multifásico dentro del esquema de nuestra teoría. La solución es realmente sencilla, puesto que solamente necesitamos considerar cada fase separada como un sistema simple diferente, y el sistema dado como un sistema compuesto. La «pared» entre los sistemas simples o fases no presenta entonces carácter restrictivo alguno, y puede analizarse por los métodos apropiados para las paredes no restrictivas.

Por ejemplo, consideremos un recipiente mantenido a una temperatura T y una presión P y que contiene una mezcla de dos componentes. Se observa que el sistema contiene dos fases: una líquida y una sólida. Queremos encontrar la composición de cada una de ellas.

El potencial químico del primer componente en la fase líquida es $\mu_1^{(L)}(T, P, x_1^{(L)})$, y en la fase sólida es $\mu_1^{(S)}(T, P, x_1^{(S)})$, donde x, es la fracción molar del primer componente. El hecho de que se adopte una forma funcional diferente de μ_1 para cada fase es análogo al diferente comportamiento de μ a la izquierda y a la derecha del punto O o el D en la figura 9.4. La condición de equilibrio respecto a la transferencia del primer componente de una fase a otra es

$$\mu_1^{(L)}(T, P, x_1^{(L)}) = \mu_1^{(S)}(T, P, x_1^{(S)}) \tag{9.27}$$

Análogamente, los potenciales químicos del segundo componente son $\mu_2^{(L)}(T, P, x_1^{(L)})$ y $\mu_2^{(S)}(T, P, x_1^{(S)})$; podemos escribir éstos en función de x_1 en vez de x_2, puesto que $x_1 + x_2$ es la unidad en cada una de las fases. Así, igualando $\mu_2^{(L)}$ y $\mu_2^{(S)}$ obtenemos una segunda ecuación, que, junto con la ecuación 9.27, determina $x_1^{(L)}$ y $x_1^{(S)}$.

Supongamos que se observan tres fases coexistentes en el sistema anterior. Designando éstas por I, II y III, tendremos, para el primer componente,

$$\mu_1^{I}(T, P, x_1^{I}) = \mu_1^{II}(T, P, x_1^{II}) = \mu_1^{III}(T, P, x_1^{III}) \tag{9.28}$$

y un par similar de ecuaciones para el segundo componente. Así, pues, tenemos cuatro ecuaciones y sólo tres variables de composición, x_1^{I}, x_1^{II} y x_1^{III}. Esto significa que no somos libres de especificar a priori T y P simultáneamente; si se especifica T, las cuatro ecuaciones determinarán P, x_1^{I}, x_1^{II} y x_1^{III}. Es posible seleccionar arbitrariamente una temperatura y una presión y encontrar entonces un estado bifásico; pero, si se especifica la temperatura, un estado trifásico puede existir solamente para una presión particular.

En el mismo sistema, podríamos preguntarnos acerca de la existencia de un estado en el que coexistan cuatro fases. Análogamente a la ecuación 9.28, tenemos tres ecuaciones para el primer componente y tres para el segundo. Así, disponemos de seis ecuaciones en T, P, x_1^{I}, x_1^{II}, x_1^{III} y x_1^{IV}. Esto significa que podemos tener cuatro fases coexistentes sólo para una temperatura y presión únicas definidas, ninguna de las cuales puede ser preseleccionada arbitrariamente por el experimentador: son propiedades intrínsecas del sistema.

En un sistema de dos componentes no pueden coexistir cinco fases, puesto que las ocho ecuaciones resultantes sobredeterminarían entonces las siete variables (T, P, x_1^{I}, . . . , x_1^{V}), y en general no sería posible solución alguna.

Podemos repetir fácilmente el recuento anterior de variables para un sistema multicomponente polifásico.

En un sistema con r componentes, los potenciales químicos en la primera fase son funciones de las variables T, P, $x_1^{\mathrm{I}}, x_2^{\mathrm{I}}, \ldots, x_{r-1}^{\mathrm{I}}$. Los potenciales químicos en la segunda fase son funciones de T, P, $x_1^{\mathrm{II}}, x_2^{\mathrm{II}}, \ldots, x_{r-1}^{\mathrm{II}}$. Si existen M fases, la serie completa de variables independientes está constituida, pues, por T, P y $M(r-1)$ fracciones molares: en total, $2 + M(r-1)$ variables. Existen $M - 1$ ecuaciones de igualdad de potencial químico para cada componente, o sea, un total de $r(M-1)$ ecuaciones. Por consiguiente, el número f de variables que pueden asignarse arbitrariamente es $[2 + M(r-1)] - r(M-1)$, es decir,

$$f = r - M + 2 \tag{9.29}$$

El hecho de que $r - M + 2$ variables del conjunto $[T, P, x_1^1, x_2^1, \ldots, x_{r-1}^M]$ puedan asignarse arbitrariamente a un sistema con r componentes y M fases se conoce como *regla de las fases de Gihhs.*

El número f puede interpretarse también como *número de grados de libertad termodinámicos*, introducidos anteriormente en la seccion 3.2 y definidos como el número *deparámetros intensivos* capaces de variación independiente. Para justificar esta interpretación, calcularemos el número de grados de libertad termodinámicos de forma directa y demostraremos que este número está de acuerdo con la ecuación 9.29.

Para un sistema de un solo componente en una sola fase existen dos grados de libertad. al eliminar mediante la relación de Gibbs-Duhem una de las tres variables T, P, p. Para un sistema de un solo componente con dos fases existen tres parámetros intensivos (T, P y μ, iguales cada uno de ellos en ambas fases), y existen dos relaciones de Gibbs-Duhem. Por tanto, hay un solo grado de libertad. De acuerdo con ello, en la figura 9.11 las parejas de fases coexisten a lo largo de regiones unidimensionales (curvas).

Si tenemos tres fases coexistentes en un sistema de un solo componente, las tres relaciones de Gibbs-Duhem determinan por completo los tres parámetros intensivos T, P y ***p***. Las tres fases pueden coexistir únicamente en una sola región adimensional, es decir. en un solo punto, como se muestra en la figura 9.11. Este estado singular se denomina *punto triple.* Recuérdese (sección 2.6) que el punto triple del agua define el punto fijo 273,16 K de la escala Kelvin de temperatura.

A presiones elevadas, el hielo sufre varias transformaciones polimórficas (es decir, transiciones de fase sólido-sólido), y aparecen algunos otros puntos triples. En la figura 9.13 se ilustra el diagrama P-T para el agua. La escala de presión de la figura 9.13 está tan acusadamente contraída, en comparación con la figura 9.11, que la región gaseosa se ha reducido a una línea, invisible por lo estrecha, a lo largo del eje vertical. Se ve que en ningún punto coexisten cuatro fases. Las cuatro relaciones simultáneas de Gibbs-Duhem sobredeterminarían los tres parámetros intensivos y no seria posible, en general, solución alguna.

Para un sistema multicomponente de múltiples fases, el numero de grados de libertad puede calcularse fácilmente de modo análogo. Si el sistema tiene r componentes, existen $r + 2$ parámetros intensivos: T, P, $\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_r$. Estos parámetros son iguales en todas las fases. Pero en cada una de las M fases existe una relación de Gibbs-Duhem. Estas M relaciones reducen el número de parámetros

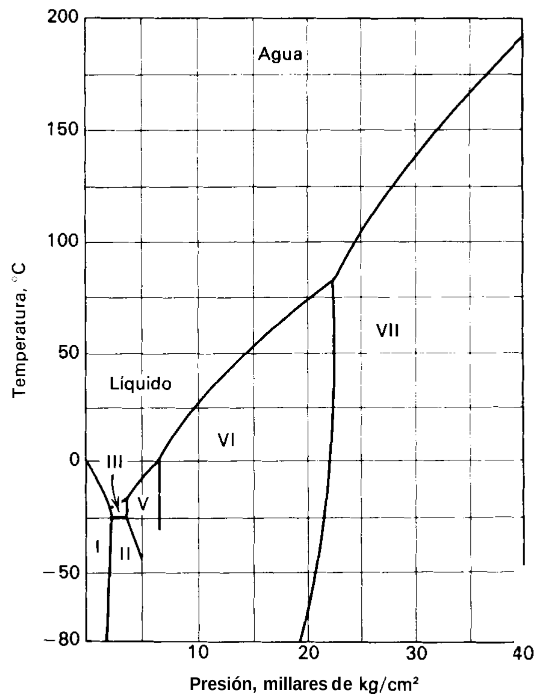


Fig. 9.13 Diagrama de fases del agua. Las diversas modificaciones cristalinas del hielo se indican con números romanos. Reproducido, con autorización, del *American Institute of Physics Handbook,* McGraw-Hill Book Company. Inc., 1957.

independientes a $(r + 2) - M$. El número de grados de libertad f es por tanto $r - M + 2$, como el dado en la ecuación 9.29.

La regla de las fases de Gibbs puede, por tanto, enunciarse como sigue. *En un sistema con r componentes y M fases coexistentes es posible prefijar arbitrariamente los valores de $r - M + 2$ variables del conjunto $[T, P, x_1^{\mathrm{I}}, x_2^{\mathrm{I}}, \ldots, x_{r-1}^M]$ o del conjunto $[T, P, \mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_r]$.*

Sentado esto, es una cuestión sencilla confirmar que la regla de las fases de Gibbs da, para sistemas de uno y de dos componentes, los mismos resultados que encontramos en algunos de los párrafos precedentes. Para sistemas de un solo componente, $r = 1$ y $f = 0$ si $M = 3$. Esto está de acuerdo con nuestra conclusión previa de que el punto triple es un estado singular de un sistema de un solo componente. De modo análogo, para un sistema de dos componentes vimos que coexisten cuatro fases en un punto singular ($f = 0$, $r = 2$, $M = 4$); que la temperatura puede ser asignada arbitrariamente para el sistema con tres fases ($f = 1$, $r = 2$, $M = 3$), y que tanto T como P pueden asignarse arbitrariamente para el sistema con dos fases ($f = 2$, $r = 2$, $M = 2$).

Problemas—Sección 9.6

9.6-1. En las proximidades del punto triple, la presión de vapor del amoníaco líquido (en atmósferas) viene representada por

$$\ln P = 15{,}16 - \frac{3063}{T}$$

Esta es la ecuación de la curva límite líquido-vapor en un diagrama *P-T*. Análogamente, la presión de vapor del amoníaco sólido es

$$\ln P = 18{,}70 - \frac{3754}{T}$$

¿Cuáles son la temperatura y la presión en el punto triple? ¿Cuáles son los calores latentes de sublimación y vaporización? ¿Cuál es el calor latente de fusión en el punto triple?

9.7 Diagramas de fases para sistemas binarios

La regla de las fases de Gibbs (ecuación 9.29) proporciona la base para el estudio de las formas que pueden tomar los diagramas de fases, tales como el de la figura 9.13. Estos diagramas de fases, sobre todo los de sistemas binarios (de dos componentes) o ternarios (de tres componentes), son de gran importancia práctica en metalurgia y en química física, y se ha realizado gran cantidad de trabajo en lo referente a su clasificación. Para ilustrar la aplicación de la regla de las fases, consideraremos dos diagramas típicos para sistemas binarios.

Para un sistema de un solo componente, la función de Gibbs referida a un mol es una función de la temperatura y de la presión, como en la representación tridimensional de la figura 9.5. El diagrama de fases de la figura 9.10 se obtuvo por proyección de la curva de intersección de la figura 9.5 sobre el subespacio bidimensional *P-T*. Ahora bien, para un sistema binario, la función molar de Gibbs $G/(N_1 + N_2)$ es función de las tres variables T, P y x_1. La representación análoga a la figura 9.5 es tetradimensional, y la análoga a la figura 9.10 es tridimensional. Esta se obtiene por proyección de la hiper-curva de intersección sobre el hiperplano P, T, x_1.

En la figura 9.14 se muestra el diagrama de fases tridimensional para un tipo sencillo pero frecuente de sistema binario gas-líquido. Por razones de comodidad gráfica, el espacio tridimensional se representa por una serie de secciones bidimensionales de presión constante. Para valores fijos de la fracción molar x_1 y de la presión, la fase gaseosa es estable a temperatura alta y la fase líquida lo es a temperatura baja. A una temperatura tal como la designada por C en la figura 9.14, el sistema se separa en dos fases, una fase líquida en A y una fase gaseosa en B. La composición en el punto C de la figura 9.14 es análoga al volumen en el punto T de la figura 9.7, y evidentemente es aplicable una forma de regla de la palanca.

La región identificada como «gas» en la figura 9.14 es tridimensional; T, P y x_1 pueden modificarse independientemente dentro de esta región. Esto ocurre también en la región identificada como «líquido». En cada caso $r = 2$, $M = 1$ y $f = 3$.

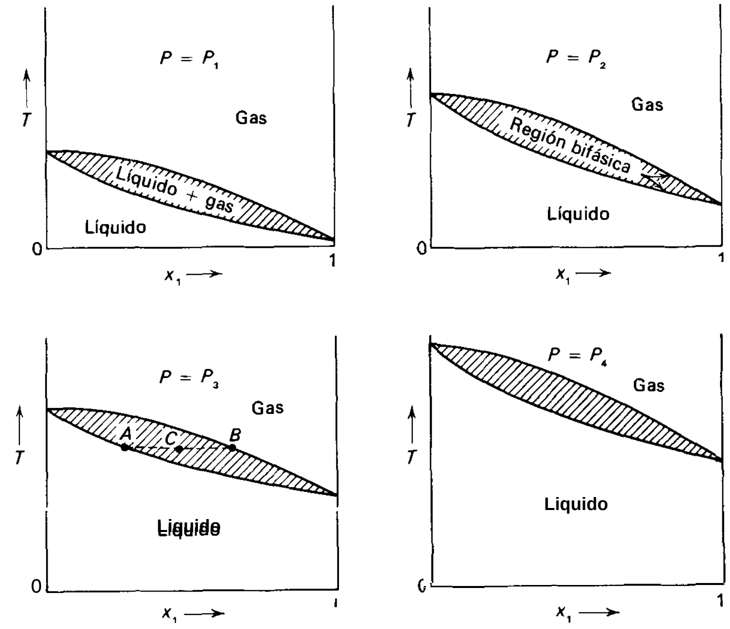


Fig. 9.14 Diagrama de fases tridimensional de un sistema binario típico gas-líquido. Las secciones bidimensionales son planos de presión constante, con $P_1 < P_2 < P_3 < P_4$.

El estado representado por el punto C en la figura 9.14 es realmente un estado de dos fases, compuesto por ***A*** y ***B*.** Así, sólo ***A*** y ***B*** son puntos físicos, y la región sombreada en que se encuentra el punto ***C*** es una especie de «hueco» no físico en el diagrama. La región bifásica es la superficie que rodea el volumen sombreado en la figura 9.14. Esta superficie es bidimensional ($r = 2$, $M = 2$, $f = 2$). Si se especifican T y P, quedan determinadas unívocamente x_1^A y x_1^B.

Si un líquido binario con fracción molar x_1^A se calienta a la presión atmosférica, seguirá una línea vertical en el correspondiente diagrama de la figura 9.14. Cuando alcanza el punto ***A*,** comenzará a hervir. El vapor que escapa tendrá la composición que corresponde al punto ***B*.**

En la figura 9.15 se representa un tipo frecuente de diagrama de fases líquido-sólido para un sistema de dos componentes; se muestra una sola sección de presión constante. Existen dos fases sólidas distintas, de estructura cristalina diferente: una de ellas se identifica por a y la otra por β. La curva ***BDHA*** se conoce como curva de ***liquidus*** y las curvas ***BEL*** y ***ACJ*** reciben la denominación de curvas de ***solidus*.** El punto ***G*** corresponde al sistema de dos fases, con una parte líquida en H y otra sólida en **F.** El punto K corresponde al sólido a en ***J*** más el sólido β en L.

Si se enfría un líquido con composición x_H, el primer sólido que precipita tiene la composición x_F. Si se desea que el precipitado sólido tenga la misma composición que el líquido, es necesario partir de un líquido de composición **x,** Un líquido

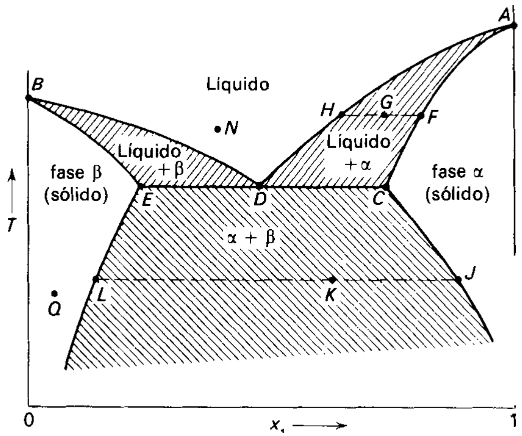


Fig. 9.15 Diagrama de fases típico para un sistema binario a presión constante.

de esta composición es lo que se llama *solución eutéctica*. Una solución eutéctica se solidifica bruscamente y de modo homogéneo, produciendo buenas coladas de aleación en la práctica metalúrgica.

Las curvas de liquidus y solidus son las trazas de las superficies bidimensionales en el espacio completo T, x_1, P.

El punto eutéctico D es la traza de una curva en el espacio completo T, x_1, P. La eutéctica es una región trifasica, en la que pueden coexistir líquido en D, sólido β en E y sólido a en C. El hecho de que pueda existir un sistema trifásico a lo largo de una curva unidimensional es una consecuencia de la regla de las fases ($r = 2, M = 3, f = 1$).

Supóngase que partimos de un estado tal como N en la fase líquida. Manteniendo T y x_1 constantes, reducimos la presión siguiendo una línea recta perpendicular al plano de la figura 9.15 en el espacio T, x_1, P. Llegamos finalmente a una superficie bifasica, que representa la transición de fase líquido-gas. Esta transición de fase se produce a una presión particular para la temperatura y la composición dadas. Análogamente, hay otra presion particular que corresponde a la temperatura y composición del punto Q, para la cual el sólido β está en equilibrio con su propio vapor. De esta manera a cada punto (T, x_1) podemos asociar una presión particular P. Puede trazarse así un diagrama de fases, como el que se muestra en la figura 9.16. Este diagrama de fases difiere del de la figura 9.15 en que la presion en cada punto es diferente, y cada punto representa al menos un sistema de dos fases (una de las cuales es el vapor). La curva **B'D'** es ahora una curva unidimensional ($M = 3$, $f = 1$), y el punto eutéctico D' es un punto único ($M = 4$. $f = 0$). El punto B' es el punto triple del primer componente puro, y el punto **A'** lo es del segundo componente puro.

Aunque las figuras 9.15 y 9.16 son muy similares en aspecto general, evidentemente son muy diferentes en significado, y pueden producirse fácilmente confusiones si no se pone suficiente cuidado en diferenciar estos dos tipos de diagramas de fases.

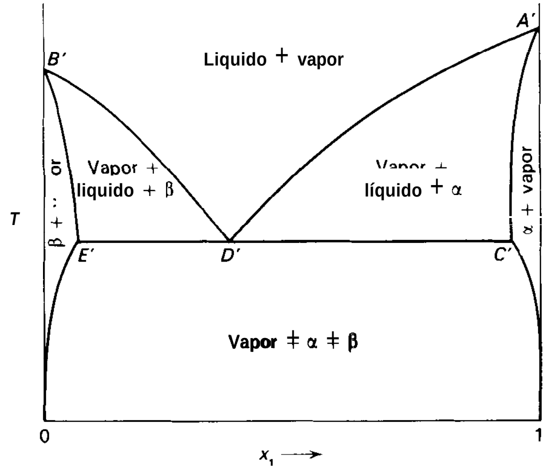


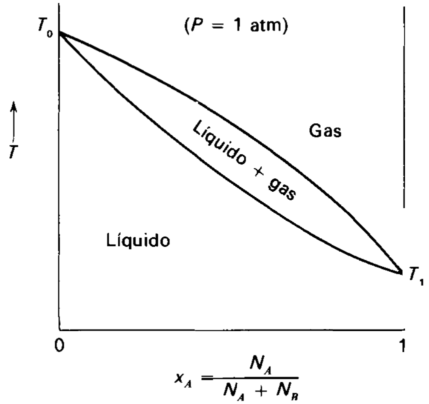
Fig. 9.16 Diagrama de fases para un sistema binario en equilibrio con su fase vapor.

Las formas detalladas de los diagramas de fase pueden adoptar una multitud de diferencias de detalle, pero la dimensionalidad de las intersecciones entre las diversas regiones de varias fases está determinada totalmente por la regla de las fases.

Problemas—Sección 9.7

9.7-1. El diagrama de fases de una solución de A en B, a la presión de 1 atm, es el que se muestra en la figura. La curva límite superior de la región de dos fases puede representarse por

$$T = T_0 - (T_0 - T_1)x_A^2$$



y la curva límite inferior por

$$T = T_0 - (T_0 - T_1)x_A(2 - x_A)$$

Un vaso de precipitados que contiene números de moles iguales de **A** y de **B** se calienta hasta la temperatura dc ebullición de la solución. ¿Cuál es la composición del vapor en el momento en que ésta comienza a hervir? La ebullición ¿tiende a aumentar o a disminuir la fracción molar de **A** en el liquido restante?

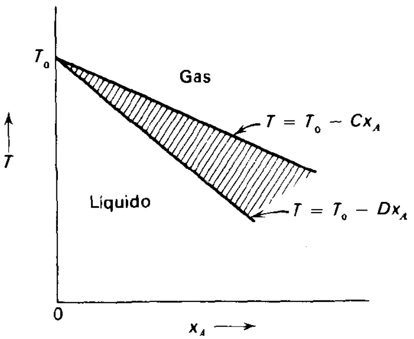
Respuesta; x_A (vapor) = 0,866

9.7-2. Demuéstrese que si una pequeña fracción $(-dN/N)$ del material se separa por ebullición del sistema al que se ha hecho referencia en el problema 9.7-1, el cambio de la fracción molar del líquido restante es

$$dx_A = -[(2x_A - x_A^2)^{1/2} - x_A]\left(\frac{-dN}{N}\right)$$

9.7-3. El diagrama de fases de una solución de **A** en **B**, a la presión de 1 atm y en la región de baja concentración ($x_A < 1$), es como se muestra en ía figura. La curva limite superior de la región bifásica puede representarse por

$$T = T_0 - Cx_A$$



y la curva límite inferior por

$$T = T_0 - Dx_A$$

siendo C y D constantes positivas ($D > C$).

Si un líquido de concentración x_A^0 se lleva a ebullición y sc mantiene hirviendo hasta que solamente queda una fracción (N_f/N_i) del material. dedúzcase una expresión de la concentración final.

Demuestrese que si $D = 3C$ y $N_f/N_i = \frac{1}{2}$, la concentración final es la cuarta parte de la concentración inicial del componente **A**.

9.8 Teoría de Tisza de las transiciones de fase de segundo orden

En una transición de fase de primer orden, la entropía molar, el volumen molar y otros parámetros molares sufren cambios discontinuos. Específicamente, la discontinuidad de la entropía da lugar al calor latente. Sin embargo, se observan también otros tipos de transiciones. En estas *transiciones de fase de orden superior*, los parámetros molares son continuos, pero sus derivadas son discontinuas.

Una clasificación de las transiciones de fase fue propuesta por Ehrenfest. De acuerdo con esta clasificación, una transición de fase de primer orden es aquélla en la que la función molar de Gibbs g es continua, pero sus derivadas $(\partial g/\partial T)_P = -s$ y $(\partial g/\partial P)_T = v$ son discontinuas. Una transición de fase de segundo orden es aquélla en la que g y sus derivadas primeras son continuas, pero sus derivadas segundas son discontinuas. Análogamente pueden definirse transiciones de tercer orden y de órdenes superiores por generalización directa.

Cuando Ehrenfest propuso su clasificación de las transiciones de fase de orden superior, los tipos de discontinuidades que tuvo en cuenta fueron «saltos» finitos, análogos al salto finito del valor del volumen molar en una transición de fase de primer orden líquido-gas. Se ha encontrado, sin embargo, que tales tipos sencillos de transición de fase de orden superior se producen rara vez en la naturaleza. En la mayoría de las transiciones de fase de orden superior las discontinuidades que se presentan son infinitas. Así, en la transición de segundo orden que marca el comienzo de una disposición iónica ordenada en una aleación, el calor específico no experimenta un salto finito, sino que se hace infinitamente grande a la temperatura de la transición. Actualmente se cree que la aparición de la superconductividad para campo magnético cero (Fig. 14.7) es la única transición de fase de segundo orden que exhibe un salto sencillo en las derivadas de g.

Se han propuesto dos teorías de las transiciones de fase de orden superior. La primera, debida a Ehrenfest, es aplicable a aquellas transiciones en las que las discontinuidades son simples saltos en los valores de las derivadas de la función molar de Gibbs. En cambio, la teoría de Tisza es aplicable a aquellas transiciones en las que las discontinuidades producen valores infinitos de las derivadas. Como hemos indicado, la teoría de Tisza es la que puede aplicarse con carácter más general; se aplica a la transición orden-desorden de las aleaciones, a la aparición de la ferroelectricidad en materiales tales como la sal de Rochelle o el titanato de bario, a la aparición del ferromagnetismo o el antiferromagnetismo, a la aparición de la superfluidez en el helio líquido, y a muchas otras. En esta sección se expone la teoría de Tisza. En la siguiente indicaremos brevemente la naturaleza de la teoría de Ehrenfest.

La base física de la teoría de Tisza es la idea de que una transición de fase de segundo orden se produce cuando el sistema atraviesa una región critica, tal como la que se representa en la figura 9.10. A lo largo de la línea de fase de la figura 9.10 no se satisfacen los criterios de estabilidad, y más allá del punto crítico sí se satisfacen. El punto crítico marca la separación entre la estabilidad definida y la inestabilidad definida. Una transición de fase de segundo orden puede ser considerada como el fenómeno correspondiente a una inestabilidad incipiente.

En un sistema de un solo componente, una transición de fase de segundo orden

es un fenómeno muy especializado, que se produce sólo para una pareja determinada de valores de la presión y la temperatura. En cambio, en un sistema multicomponente la región crítica es multidimensional y se observa fácilmente. De hecho, un sistema de dos fases tiene r grados de libertad cuando posee r componentes; el límite de la región de dos fases tiene, por consiguiente, r $-$ 1 grados de libertad. El límite de la región de dos fases constituye una región critica, de forma que las regiones críticas tienen r $-$ 1 dimensiones.

Los criterios de estabilidad surgen como consecuencia de la exigencia de que la forma cuadrática

$$d^2u = \frac{1}{2}\sum_{0}^{t-1} u_{jk}\, dx_j\, dx_k \tag{9.30}$$

sea definida positiva. Esto es, en un sistema estable d^2u es positiva para toda combinación de valores de las variables $dx_1, dx_2, \ldots$ (excepto el conjunto trivial $dx, = = dx_2 = \ldots = 0$), como se indica esquemáticamente en *A* en la figura 9.17.

En un sistema inestable d^2u puede hacerse negativa por alguna combinación de los valores de $dx,, dx_2, \ldots$; la forma cuadrática es *indefinida*, como se representa esquemáticamente en C en la figura 9.17. El límite entre la estabilidad y la

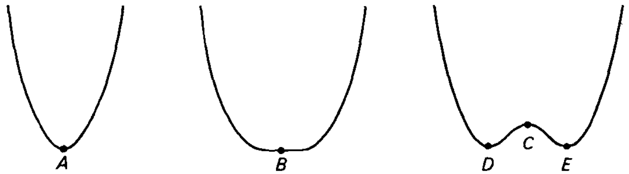


Fig. 9.17 Representación esquemática de puntos estables, críticos e inestables. El eje vertical es la energía molar u. y el eje horizontal es una representación esquemática unidimensional de los parámetros x_0, x,, ... El estado *A* es un punto mínimo y es estable. El estado *C* es inestable; se produce una transición de fase de primer orden, con fases representadas en *D* y E. Un estado intermedio entre las condiciones anteriores es el estado crítico B. Los términos de segundo orden se anulan, y la curvatura ascendente se debe solamente a los términos de cuarto orden.

inestabilidad se presenta cuando la forma cuadrática es ***semidejinida positiva,*** como se representa en B en la figura 9.17. Esto es, para cualquier combinación de valores de $dx_1, dx_2, \ldots$ la forma cuadrática es positiva o nula, pero nunca negativa. Para estudiar las transiciones de fase de segundo orden, es preciso estudiar las condiciones matemáticas bajo las cuales la forma cuadrática (ecuación 9.30) es semidefinida positiva.

Volviendo a la ecuación 8.74, recordaremos que después de sustituciones sucesivas para completar el cuadrado, la forma cuadrática se convierte en

$$d^2u = \frac{1}{2}\sum_{0}^{s-1} \frac{1}{\psi_{kk}^{k-1}} (dP_k^{k-1})^2 + \frac{1}{2}\sum_{s}^{t-1} \psi_{jk}^{s-1}\, dx_j\, dx_k \tag{9.31}$$

La etapa siguiente consistiría en escribir

$$dP_s^{s-1} = \sum_{s}^{t-1} \psi_{sk}^{s-1}\, dx_k \tag{9.32}$$

de donde

$$d^2u = \frac{1}{2}\sum_{0}^{s} \frac{1}{\psi_k^{k-1}} (dP_k^{k-1})^2 + \frac{1}{2}\sum_{s+1}^{t-1} \left(\psi_{jk}^{s-1} - \frac{\psi_{sj}^{s-1}\psi_{sk}^{s-1}}{\psi_{ss}^{s-1}}\right) dx_j\, dx_k \tag{9.33}$$

Sin embargo, esta etapa puede realizarse únicamente si la cantidad ψ_{ss}^{s-1} es distinta de cero. Supongamos que ψ_{ss}^{s-1} es cero, con lo que la etapa que lleva de la ecuación 9.31 a la 9.33 no puede realizarse. Admitamos que

$$\psi_{ss}^{s-1} \equiv u[P_0, \ldots, P_{s-1}]_{ss} = \left(\frac{\partial P_s}{\partial x_s}\right)_{P, \ldots, P_{s-1}, x_{s+1}, \ldots, x_{t-1}} = 0 \tag{9.34}$$

La ecuación 9.31 se convierte entonces en

$$d^2u = \frac{1}{2}\sum_{0}^{s-1} \frac{1}{\psi_{kk}^{k-1}} (dP_k^{k-1})^2 + \sum_{s+1}^{t-1} \psi_{sk}^{s-1}\, dx_s\, dx_k + \frac{1}{2}\sum_{s+1}^{t-1} \psi_{jk}^{s-1}\, dx_j\, dx_k \tag{9.35}$$

Cuando ya no puede proseguirse el proceso de sustitución para completar el cuadrado, la ecuación 9.35 da la forma que tiene que analizarse para determinar si es semidefinida positiva.

Admitiendo que ψ_{ss}^{s-1} es cero, hemos garantizado que d^2u puede tomar el valor cero. De hecho, si escribimos $dP_0 = dP_1^0 = \ldots = dP_{s-1}^{s-2} = dx_{s+1} = \ldots = dx_{t-1} = 0$, dejando únicamente $dx_s \# 0$, la forma cuadrática se anula. Vamos a investigar ahora acerca de las condiciones que impiden que d^2u tome valores negativos.

El examen de la ecuación 9.35 indica claramente que, para que d^2u sea semidefinida positiva, es preciso que

$$\psi_{sk}^{s-1} \equiv u[P_0, \ldots, P_s]_{sk} = \frac{\partial P_k}{\partial x_s} - \left(\frac{\partial P_s}{\partial x_k}\right)_{P_0, \ldots, P_{s-1}, x_s, \ldots, x_{t-1}} = 0 \qquad \text{para todo } k > s \tag{9.36}$$

Si ψ_{sk}^{s-1} no fuese cero, podríamos anular todas las diferenciales excepto dx_s y dx_k en la ecuación 9.35: los únicos términos diferentes de cero serían entonces $\psi_{kk}^{s-1}(dx_k)^2 + \psi_{sk}^{s-1}\, dx_s\, dx_k$, los cuales podrían hacerse negativos mediante elecciones apropiadas de los valores de dx_s y dx_k.

Así, pues, por lo que concierne a los términos de segundo orden, los criterios para la existencia de un punto crítico son que, para cierto valor de *s*, tienen que cumplirse las ecuaciones 9.34 y 9.36.

El valor de s para el que se cumple la ecuación 9.34 dependerá de la ordenación de las variables. Para hacer que s sea único, supondremos en lo sucesivo que las variables se han numerado del modo que se hace s lo más pequeño posible.

Si s es menor que $t - 1$, las variables $x_0, x_1, \ldots, x_{r-1}$ pueden imaginarse divididas en dos clases. Las variables $x_0, \ldots, x_s$ cooperan para producir el punto critico, mientras que las variables $x_{s+1}, \ldots, x_{t-1}$ son realmente indiferentes en lo que se refiere al comportamiento crítico. Además, los dos conjuntos de variables son independientes en el sentido de la ecuación 9.36, lo que establece que, en la región crítica, cualquiera de las variables dx_k del segundo conjunto puede alterarse sin influir en el parámetro intensivo P_s, o que x_s puede variarse (para $P_0, \ldots, P_{s-1}$ constantes) sin influir en ninguno de los parámetros intensivos P_k del segundo conjunto.

En cuanto a la nomenclatura, las transiciones de segundo orden en las que la entropía molar ds se incluye entre el conjunto de variables que cooperan para producir la transición se denominan ***transiciones orden-desorden.*** Aquellas transiciones en las que la entropía se encuentra sólo formando parte del segundo conjunto de ***uariables indiferentes*** se conocen como ***transiciones de desplazamiento.***

Si admitimos que se cumplen las ecuaciones 9.34 y 9.36, la forma cuadrática (ecuación 9.35) se convierte en

$$d^2u = \frac{1}{2}\sum_0^{s-1} \frac{1}{\psi_{kk}^{k-1}} (dP_k^{k-1})^2 + \frac{1}{2}\sum_{s+1}^{t-1} \psi_{jk}^{s-1}\, dx_j\, dx_k \tag{9.37}$$

El segundo sumatorio puede considerarse ahora definido positivo, dado que ya hemos garantizado que d^2u puede tomar un valor cero por la ecuación 9.34.

Introduzcamos la nueva variable

$$d({}_sP_{s+1}^s) = \sum_{s+1}^{t+1} \psi_{s+1,k}^{s-1}\, dx_k \tag{9.38}$$

que representa la diferencial de P_{s+}, para $P_0, P_1, \ldots, P_{s-1}, x_s$ constantes. Entonces

$$d^2u = \frac{1}{2}\sum_0^{s-1} \frac{1}{\psi_{kk}^{k-1}} (dP_k^{k-1})^2 + \frac{1}{2}\, \frac{1}{{}_s\psi_{s+1}^s} (d_sP_{s+1}^s)^2 + \sum_{s+2}^{t-1} {}_s\psi_{jk}^{s+1}\, dx_j\, dx_k \tag{9.39}$$

donde

$${}_s\psi^k \equiv u[P_0, \ldots, P_{s-1}, P_{s+1}, \ldots, P_k] = u - \sum_{\substack{j=0 \\ (j\neq s)}}^{k} P_j x_j \tag{9.40}$$

Continuando el proceso, se llega finalmente a

$$d^2u = \frac{1}{2}\sum_0^{s-1} \frac{1}{\psi_{kk}^{k-1}} (dP_k^{k-1}) + \frac{1}{2}\sum_{s+1}^{t-1} \frac{1}{{}_s\psi_{kk}^{k-1}} (d_sP_k^{k-1})^2 \tag{9.41}$$

y, para que el segundo sumatorio sea definido positivo, se requiere que

$${}_s\psi_{kk}^{k-1} = \left(\frac{\partial P_k}{\partial x_k}\right)_{P_1, \ldots, P_{s-1}, x_s, P_{s+2}, \ldots, P_{k-1}, x_{k+1}, \ldots, x_{t-1}} > 0 \tag{9.42}$$

Resumiendo los criterios sobre carácter ((positivo semidefinido» que hemos encontrado hasta este momento, tenemos

$$\psi_{kk}^{k-1} \equiv u[P_0, \ldots, P_{k-1}]_{kk} > 0, \qquad k < s \tag{9.43}$$

$${}_s\psi_{kk}^{k-1} = u[P_0, \ldots, P_{s-1}, P_{s+1}, \ldots, P_{k-1}]_{kk} > 0, \qquad k > s \tag{9.44}$$

y

$$\psi_{sk}^{s-1} \equiv u[P_0, \ldots, P_{s-1}]_{sk} = 0, \qquad k \geqslant s \tag{9.45}$$

El aspecto final del análisis está relacionado con los términos de orden superior que aseguran la estabilidad en la región crítica, aun cuando los términos de segundo orden puedan anularse. Al igual que en las ecuaciones ***8.9-8.16*** y su análoga general (8.49), podemos escribir el desarrollo de AU' hasta el cuarto orden:

$$\Delta U' = X_t[d^2u + d^3u + d^4u + \cdots] \tag{9.46}$$

donde los términos lineales se anulan de la manera habitual. Los términos de segundo orden vienen dados por la ecuación ***9.35,*** y

$$d^3u = \frac{1}{3!}\sum_0^{t-1} u_{ijk}\, dx_i\, dx_j\, dx_k \tag{9.47}$$

$$d^4u = \frac{1}{4!}\sum_0^{t-1} u_{ijkl}\, dx_i\, dx_j\, dx_k\, dx_l \tag{9.48}$$

Para analizar los términos de tercer y cuarto orden de forma paralela a como hicimos con los de segundo orden, debemos realizar la transformación de coordenadas de las variables $dx_0, dx_1, \ldots, dx_{s-1}$ a las variables $dP_0, dP_1^0, \ldots, dP_{s-1}^{s-2}$, del mismo modo que en la ecuación ***9.35.*** El término principal de tercer orden se convierte entonces en $\psi_{sss}^{s-1}(dx_s)^3$, y el término principal de cuarto orden se convierte en $\psi_{ssss}^{s-1}(dx_s)^4$. Según la figura 9.17($B$), se requiere que los términos de tercer orden se anulen y que los términos de cuarto orden sean positivos. Las condiciones necesarias (pero no suficientes) dadas por Tisza son

$$\psi_{sss}^{s-1} = \left(\frac{\partial^2 P_s}{\partial x_s^2}\right)_{P_0, \ldots, P_{s-1}, x_{s+1}, \ldots, x_{t-1}} = 0 \tag{9.49}$$

(9.50)

En resumen, las ecuaciones 9.43-9.45 y 9.49-9.50 definen una región crítica.

Volvamos ahora nuestra atención a las consecuencias físicas del comportamiento crítico. En particular, demostraremos que diversas magnitudes (tales como los calores específicos y las compresibilidades) se hacen infinitas en la región crítica.

El comportamiento infinito del calor especifico c_P para un punto critico simple gas-líquido puede anticiparse sobre la base de la figura 9.7. Consideremos el punto T de la figura 9.7, que representa una mezcla de liquido y gas. Si sc aporta calor a este sistema de dos fases, se evapora cierta cantidad del líquido a *temperatura constante* y el punto T simplemente sc dcsplaza hacia D. Así, el calor específico en este sistema de dos fases aparenta ser infinito.

Consideremos ahora diversos puntos pertenecientes a la región de dos fases de la figura 9.9. A medida que estos puntos se aproximan al punto crítico (identificado por O = D), la diferencia entre los volúmenes específicos de las dos fases desaparece. En el punto crítico las dos fases se hacen idénticas, de tal modo que no puede observarse discontinuidad alguna en sus parámetros extensivos. Pero el valor infinito del calor específico persiste como indicio de la inestabilidad incipiente.

Para llegar a la conclusión de valores infinitos con mayor generalidad, consideremos la magnitud

$$\psi^s_{ss} = -\left(\frac{\partial x_s}{\partial P_s}\right)_{P_0,\dots,P_{s-1},x_{s+1},\dots} = -\left(1\Big/\frac{\partial P_s}{\partial x_s}\right)_{P_0,\dots,P_{s+1},x_{s+1},\dots} = \frac{-1}{\psi^{s-1}_{ss}} \tag{9.51}$$

Por la ecuación 9.45, vemos que esta magnitud se hace infinita.

Consideremos ahora la magnitud ψ^s_{si}, con $j < s$. Tenemos

$$\begin{aligned}\psi^s_{sj} &= -\left(\frac{\partial x_j}{\partial P_s}\right)_{P_0,\dots,P_{s-1},x_{s+1},} \\ &= -\left(\frac{\partial x_j}{\partial x_s}\right)_{P_0,\dots,P_{s-1},x_{s+1}}\Bigg/\left(\frac{\partial P_s}{\partial x_s}\right)_{P_0,\dots,P_{s-1},x_{s+1},} \\ &= -\psi^{s-1}_{sj}/\psi^{s-1}_{ss} \qquad (j < s)\end{aligned} \tag{9.52}$$

y de nuevo esta magnitud se hace infinita por la ecuación 9.45.

Finalmcnte, consideremos ψ^s_{jk}, con $j, k < s$. Podemos demostrar (problema 9.8-1) que

$$\psi^s_{jk} = \psi^{s-1}_{jk} - \frac{\psi^{s-1}_{js}\psi^{s-1}_{ks}}{\psi^{s-1}_{ss}} \qquad (j, k < s) \tag{9.53}$$

y esta magnitud se hace también infinita.

Estas tres ultimas ecuaciones pueden resumirse en la siguiente conclusión:

$$|\psi^s_{jk}| = \left|\left(\frac{\partial x_k}{\partial P_j}\right)_{P_0,\dots,P_s,x_{s+1}\dots}\right| \to \infty \qquad j, k \leqslant s \tag{9.54}$$

Las magnitudes ψ^s_{jk} son los elementos de la *matriz de deformabilidad* del apéndice G, y la conclusión (9.54) puede obtenerse más directamente por inversión de la matriz de rigidez que se define en el mismo apéndice.

La ecuación 9.54 describe la propiedad física más significativa de la región crítica.

Como ilustración sencilla de un punto crítico, consideremos un sistema de un solo componente con un punto crítico tal como el representado en la figura 9.10. Sea $dx_{,} = ds$ y $dx_1 = dv$. Los dos coeficientes significativos son

$$\psi_{00} \equiv u_{00} = \frac{\partial^2 u}{\partial s^2} = \frac{\partial T}{\partial s} = T/c_v \tag{9.55}$$

$$\psi^0_{11} = \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} = -\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = \frac{1}{v\kappa_T} \tag{9.56}$$

Si el punto crítico está determinado por ψ^0_{11}, de tal modo que tanto ds como dv cooperan al comportamiento crítico, tendremos

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = 0 \qquad \text{por la ecuación 9.45} \tag{9.57}$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0 \qquad \text{por la ecuación 9.49} \tag{9.58}$$

$$-\left(\frac{\partial^3 P}{\partial v^3}\right)_T > 0 \qquad \text{por la ecuación 9.50} \tag{9.59}$$

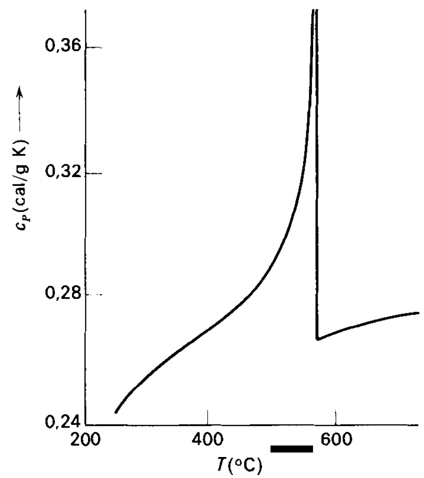


Fig. 9.18 Calor específico del cuarzo cerca de una transición de fase de segundo orden.

Además, por la ecuación 9.54,

$$\left|\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P\right| = c_P/T \to \infty \tag{9.60}$$

$$\left|\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P\right| = \left|\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T\right| = \alpha \to \infty \tag{9.61}$$

y

$$\left|\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T\right| = v\kappa_T \to \infty \tag{9.62}$$

Las observaciones de c_P, a y κ_T en el punto crítico de sistemas de un solo componente, y en las transiciones de segundo orden de los diversos sistemas mencionados en la introducción de esta sección, corroboran la predicción de valores extraordinariamente altos de estas magnitudes. En la figura 9.18 se representa el calor específico del cuarzo en la proximidad de la transición de fase de segundo orden.

Problemas—Sección 9.8

9.8-1. Dedúzcase la ecuación 9.53 escribiendo

$$\psi^s_{jk} = \left(\frac{\partial x_j}{\partial P_k}\right)_{P_s} \qquad (j < s)$$

donde las variables $P_0, \ldots, P_{s-1}, x_{s+1}, \ldots$ se han suprimido en la notación de la derivada parcial. Ahora, considerando x_j como función de P_k, x_s (y de las variables suprimidas), tenemos

$$dx_j = \left(\frac{\partial x_j}{\partial P_k}\right)_{x_s} dP_k + \left(\frac{\partial x_j}{\partial x_s}\right)_{P_k} dx_s$$

$$\left(\frac{\partial x_j}{\partial P_k}\right)_{P_s} = \left(\frac{\partial x_j}{\partial P_k}\right)_{x_s} + \left(\frac{\partial x_j}{\partial x_s}\right)_{P_k}\left(\frac{\partial x_s}{\partial P_k}\right)_{P_s}$$

etc

9.9 Teoría de Ehrenfest de las transiciones de fase de segundo orden

La teoría de Ehrenfest de las transiciones de fase de segundo orden y de órdenes superiores es, en realidad, poco más que una clasificación. Recordaremos que Ehrenfest fue el primero en señalar la posibilidad de transiciones de orden n-simo en las que la función molar de Gibbs y sus derivadas de orden n − 1 son continuas, mientras que las derivadas de orden n-simo sufren saltos discontinuos.

Ehrenfest indicó también que si tales transiciones existían realmente, serían de aplicación ciertas expresiones análogas a las ecuaciones de Clausius-Clapeyron.

Consideremos una transición de fase de segundo orden, y supongamos que la línea de fases aparece como se muestra en la figura 9.12. Entonces, puesto que $v_A = v_{A'}$ y $v_B = v_{B'}$ tenemos

$$v_B - v_A = v_{B'} - v_{A'} \tag{9.63}$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T dP = \left(\frac{\partial v'}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial v'}{\partial P}\right)_T dP \tag{9.64}$$

de donde

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta\alpha}{\Delta\kappa_T} \tag{9.65}$$

Análogamente, partiendo de la continuidad admitida para la entropía molar,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{1}{vT}\frac{\Delta c_P}{\Delta\alpha} \tag{9.66}$$

Estas ecuaciones análogas a la de Clausius-Clapeyron se conocen como ***ecuaciones de Ehrenfest.***

Para una transición de tercer orden del tipo de Ehrenfest, no sólo serían continuos g, s y v, sino que lo serían c_P, α y κ_T. Las derivadas de c_P, α y κ_T experimentarían saltos discontinuos. Es fácil demostrar que las ecuaciones de Ehrenfest resultantes son

$$\frac{dP}{dT} = \frac{1}{vT}\frac{\Delta(\partial c_P/\partial T)_P}{\Delta(\partial\alpha/\partial T)_P} \tag{9.67}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta(\partial\alpha/\partial T)_P}{\Delta(\partial\kappa_T/\partial T)_P} \tag{9.68}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta(\partial\alpha/\partial P)_T}{\Delta(\partial\kappa_T/\partial P)_T} \tag{9.69}$$

Lamentablemente, no se han encontrado casos de transiciones de orden superior de Ehrenfest, salvo la transición de segundo orden de los superconductores a campo magnético cero.

10

El postulado de Nernst

10.1 Comentarios estadísticos cualitativos

De los principios generales de la termodinámica clásica, el único aspecto que queda por examinar es el desarrollo de las consecuencias del postulado IV. Dicho postulado se refiere a la *anulación de la entropía en el cero de temperatura, y* suele recibir el nombre de *postulado de Nernst.*

En realidad, el postulado formulado por Nernst era algo menos tajante que nuestro postulado IV. La formulación de Nernst fue que *la variación de entropia en cualquier proceso isotérmico se aproxima a cero a medida que la temperatura a la que ocurre el proceso .re aproxima también a cero.* La expresión más rigurosa, que hemos adoptado nosotros, fue sugerida más tarde por Planck.

Es evidente que la forma de Planck del postulado comprende en sí el planteamiento original de Nernst. Consideremos dos estados ***A*** y B. Si *S*, y *S*, se aproximan ambas a cero a medida que la temperatura se aproxima a cero, tal como requiere la formulación de Planck, entonces el cambio de entropía en el proceso $A \rightarrow$ B se aproxima también a cero, tal como requiere el enunciado de Nernst. La inversa, desde luego, no es cierta.

Aunque procuramos evitar la introducción de consideraciones de mecánica estadística en nuestra teoría general, podemos adquirir un conocimiento más profundo del significado físico fundamental del enunciado de Planck mediante una referencia cualitativa a la estadística. A un estado termodinámico (macroscópico) dado corresponden generalmente muchos estados microscópicos. El sistema experimenta transiciones continuas entre estos microestados durante el curso de una sola observación macroscópica. La entropía es proporcional al logaritmo del número de estos microestados. El enunciado de Planck implica, pues, que a la temperatura cero el estado macroscópico consta de solamente un *unico* microestado. O sea, existe un microestado particular de menor energía que todos los demás, y este microestado solamente se ocupa a la temperatura cero.

La justificación estadístico-cuántica de la afirmación de Planck es menos directa que la justificación de los restantes postulados termodinámicos. Su naturaleza tiene más de abstracción razonable a partir de un gran número de cálculos específicos

que de teorema susceptible de una demostración general rigurosa. Esto es, muchos cálculos de modelos específicos conducen a estados únicos (es decir, «no degenerados») de energía mínima. Así, se encuentra que la configuración de energía mínima de toda aleación es, o bien un estado ordenado particular, o un estado separado en dos fases puras; en cualquiera de los casos, una configuración singular única.

En algunos casos, sin embargo, los cálculos de la mecánica cuántica han conducido a resultados en los cuales varios estados tienen igual energía y son simultáneamente los estados de energía mínima. Tales sistemas violarían la afirmación de Planck. Pero se ha encontrado generalmente, en un examen más profundo, que estos cálculos teóricos están basados en modelos simplificados, y generalmente es posible encontrar alguna pequeña interacción, previamente ignorada, que concurre para hacer que un microestado tenga una energía ligeramente menor que los restantes. Así, es una interacción extremadamente pequeña entre los núcleos de un cristal, transmitida indirectamente del núcleo a los electrones y de éstos a otro núcleo, la que asegura que las direcciones de los espines nucleares están ordenadas en el estado de energía mínima. Si se ignora esta pequeñísima interacción, todas las configuraciones de las direcciones de los espines nucleares tienen igual energía, y parece entonces que no se cumple la afirmación de Planck.

Existen ciertos casos notables en los que los cálculos continúan dando más de un estado de energía minima. Así, una aleación con dos tipos de átomos, ***A*** y ***B***, puede ordenarse ***ABAB....*** De un modo igualmente satisfactorio. puede ordenarse ***BABA....*** Esto es, hay dos estados mínimos equivalentes. Análogamente, un material ferromagnético tiene sus espines electrónicos alineados, pero éstos pueden alinearse de modo igualmente satisfactorio en una dirección que en otra. Es decir, que podemos intercambiar los polos norte y sur de un imán permanente sin alterar su energía. Casos tales como éstos son los más difíciles de reconciliar con la afirmación de Planck. Sin embargo, en tales casos deben tenerse presentes dos hechos. El primero de ellos es que se han ignorado las interacciones inevitables entre el sistema dado y otros sistemas del universo; es razonable esperar que si se incluyera la interacción extremadamente pequeña del imán permanente con otros imanes existentes en el universo, una dirección particular del imán pasaría a ser la de mínima energía. Y el segundo hecho a tener en cuenta es que las transiciones entre los estados equivalentes en estos casos implican grandes cambios macroscópicos. Durante una medida macroscópica no se producen transiciones entre estos estados equivalentes, por lo que el número *efectivo* de microestados subyacentes es sólo la unidad después de todo. Así. los polos norte y sur de un imán no se intercambian en el curso de una medida física: en la práctica. un solo microestado simple contribuye a la observación macroscópica, y la aserción de Planck es realmente válida.

Otra posible fuente de duda acerca de la validez de la afirmación de Planck reside en nuestro desconocimiento de las coordenadas intranucleares. En efecto. aun cuando hemos comprobado que las posiciones de los iones están ordenadas en una aleación, y aun cuando los espines electrónicos estén asimismo ordenados, quedan todavía otros parámetros microscópicos inaccesibles a la observación. No sabemos qué coordenadas pueden describir adecuadamente la estructura interna de los núcleos. y ciertamente no se ha demostrado por vía experimental que estas

coordenadas estén completamente ordenadas en el cero de temperaturas. Sin embargo, toda expectativa razonable favorece la validez absoluta de la afirmación de Planck. Además, los cálculos estadísticos revelan que todas las contribuciones a la entropía procedentes de las coordenadas iónicas, de las coordenadas de espín y de las coordenadas intranucleares son aditivas. Así, cada contribución se aproxima a cero por separado. Si las coordenadas intranucleares (o cualesquiera otras coordenadas sutiles) se ignoran por completo en un cálculo estadístico, la afirmación de Planck mantiene su validez con respecto a todas las coordenadas incluidas explícitamente; y si en una medida termodinámica no se observa la contribución a la entropía de estas coordenadas sutiles, la afirmación de Planck conserva su validez con respecto a las contribuciones de entropia tenidas en cuenta. Esta es la consideración fundamental que justifica la adopción de la afirmación de Planck.

Con esta vindicación, adoptaremos sin más el postulado de que la entropía de cualquier sistema en equilibrio se aproxima a cero cuando $T \to 0$, y pasaremos a investigar las consecuencias de este postulado.

10.2 Calores específicos y otras derivadas a baja temperatura

Algunas derivadas se anulan en la temperatura cero como consecuencia del postulado de Nernst. Entre ellas se encuentran los calores específicos, como vamos a demostrar.

Consideremos los dos estados A y B en el diagrama T-V de la figura 10.1. El estado B se encuentra a temperatura cero, y, por consiguiente, su entropía es nula. La entropía en el punto A puede relacionarse con la del punto B por una integral realizada a lo largo de la línea vertical de la figura 10.1:

$$S_A = S_B + \int_0^{T_A} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V, N_1, N_2, \ldots} dT \tag{10.1}$$

$$S_A = S_B + \int_0^{T_A} \frac{Nc_v}{T}\, dT \tag{10.2}$$

La entropia S_A tiene que ser finita. Pero, para que la integral de la ecuación 10.2 sea convergente en el límite inferior, es necesario que

$$c_v \to 0 \quad \text{cuando} \quad T \to 0 \tag{10.3}$$

Observemos que para llegar a esta conclusión la asignación de un valor particular a S, es irrelevante; la anulación del calor específico depende exclusivamente del hecho de que la entropia es *finita* para $T = 0$.

Si en el razonamiento presentado se sustituye el volumen por la presión, la conclusión es

$$c_P \to 0 \quad \text{cuando} \quad T \to 0 \tag{10.4}$$

Todos los calores específicos se anulan a temperatura cero.

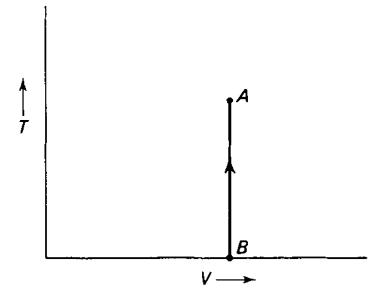


Fig. 10.1 El camino de integración de la ecuación 10.1

Consideremos ahora la derivada $(\partial S/\partial P)_T$, es decir, la variación de entropía por unidad de variación de presión en condiciones isotérmicas. De acuerdo con el postulado de Nemst, la variación de entropía en un aumento de presión en condiciones isotérmicas (o en cualquier otro proceso isotérmico) se anula a temperatura cero. La consecuencia inmediata es

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \to 0 \quad \text{cuando} \quad T \to 0 \tag{10.5}$$

De acuerdo con el diagrama mnemotécnico, esto es equivalente a la afirmación de que

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \to 0 \quad \text{cuando} \quad T \to 0 \tag{10.6}$$

o sea

$$a \to 0 \quad \text{cuando} \quad T \to 0 \tag{10.7}$$

El coeficiente de dilatación se anula a temperatura cero.

Repitamos nuevamente este tratamiento lógico, intercambiando los papeles de volumen y presión. La variación de entropia en una expansión isotérmica se anula a temperatura cero, luego

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \to 0 \quad \text{cuando} \quad T \to 0 \tag{10.8}$$

y, de acuerdo con el diagrama mnemotécnico,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \to 0 \quad \text{cuando} \quad T \to 0 \tag{10.9}$$

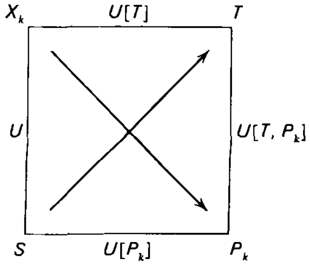
Para desarrollar las ecuaciones generales análogas a las ecuaciones 10.5-10.9, sea X_k el volumen o cualquiera de los números de moles en la ecuación funda-

mental $U = U(S, X_1, X_2, \ldots)$. Entonces, según la ecuación 10.8,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X_k}\right)_{T, X_1, X_2, \ldots, X_{k-1}, X_{k+1}, \ldots} \to 0 \quad \text{cuando} \quad T \to 0 \qquad (10.10)$$

y, por la correspondiente relación de Maxwell,

$$\left(\frac{\partial P_k}{\partial T}\right)_{X_1, X_2, \ldots} \to 0 \quad \text{cuando} \quad T \to 0 \qquad (10.11)$$



Además, de acuerdo con la ecuación 10.5,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P_k}\right)_{T, X_1, X_2, \ldots, X_{k-1}, X_{k+1}, \ldots} \to 0 \quad \text{cuando} \quad T \to 0 \qquad (10.12)$$

y nuevamente, por la relación de Maxwell apropiada,

$$\left(\frac{\partial X_k}{\partial T}\right)_{X_1, X_2, \ldots, X_{k-1}, P_k, X_{k+1}, \ldots} \to 0 \quad \text{cuando} \quad T \to 0 \qquad (10.13)$$

Las ecuaciones 10.10-10.13 constituyen el resultado general, del que las ecuaciones 10.5-10.9 son casos especiales.

10.3 Principio de Thomsen y Berthelot

El ***principio de Thomsen y Berthelot*** es una regla empírica para la predicción de los estados de equilibrio en ciertos tipos de procesos. Fue precisamente en conexión con su intento de encontrar la base teórica racional de este principio empirico como Nernst llegó a su postulado. El principio de Thomsen-Berthelot constituye todavía una regla útil en química, y nos proporciona ahora una aplicación instructiva del postulado de Nernst.

Consideremos un sistema mantenido a temperatura y presión constantes por contacto con fuentes apropiadas y que se relaja desde un cierto estado inicial por eliminación de sus ligaduras. De acuerdo con el principio empírico de Thomsen y Berthelot, el estado de equilibrio hacia el que evoluciona el sistema es aquél que

desprende la mayor cantidad de calor, o bien, en el lenguaje más usual, «se realiza el proceso más exotérmico». Subrayaremos que el término proceso se utiliza aquí en el sentido estático de la termodinámica clásica, caracterizando únicamente estados iniciales y finales, y no la dinámica intermedia.

La expresión formal del principio de Thomsen y Berthelot se establece de un modo muy conveniente en términos de la entalpía. Recordemos que en los procesos isobáricos actúa como potencial de calor. de forma que el calor total desprendido es

$$\text{Calor desprendido} = H_{\text{inicial}} - H_{\text{final}} \qquad (10.14)$$

El enunciado de Thomsen y Berthelot es, por tanto, equivalente a la afirmación de que el estado de equilibrio es aquél que maximiza $H_{\text{inicial}} - H_{\text{final}}$ o aquél que minimiza H_{final}. Por otra parte, sabemos que el criterio termodinámico idóneo para el estado de equilibrio alcanzado a T y P constantes es que la función de Gibbs sea mínima. El problema al que tenía que enfrentarse Nernst era el siguiente. ¿Cuál es la razón de que el mínimo de entalpía permita predecir en tantos casos los mismos estados de equilibrio que el mínimo de la función de Gibbs?

Empíricamente, el principio de Thomsen y Berthelot resulta ser fiable sólo si la temperatura no es demasiado alta. Para muchos sistemas es absolutamente fiable a la temperatura ambiente, pero falla claramente a temperaturas elevadas. La clave del principio estriba, por tanto, en un examen de la situación a baja temperatura.

Puesto que $G = H - TS$ para ambos estados, inicial y final, las variaciones de entalpía, de la función de Gibbs y de la entropía en el proceso están relacionadas por

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (10.15)$$

Por consiguiente, el mero hecho de que ΔS esté acotado a temperatura cero implica que ΔG y ΔH se hacen idénticos a esa temperatura. Pero, por supuesto, el principio de Thomsen y Berthelot no se aplica generalmente a temperatura cero. La cuestión es averiguar por qué ΔG y ΔH siguen siendo aproximadamente iguales a lo largo de un intervalo considerable de temperaturas superiores a $T = 0$.

Dividiendo en la ecuación 10.15 por T, tenemos

$$\frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \Delta S \qquad (10.16)$$

Tanto el numerador como el denominador se aproximan a cero a medida que T tiende a cero, y la relación se aproxima al valor de ΔS a temperatura cero. Para evaluar el límite de la expresión indeterminada, emplearemos la regla de l'Hôpital, derivando numerador y denominador:

$$\left(\frac{d\,\Delta H}{dT}\right)_{T=0} - \left(\frac{d\,\Delta G}{dT}\right)_{T=0} = \lim_{T \to 0} \Delta S \qquad (10.17)$$

El postulado de Nernst implica, por tanto, que

$$\left(\frac{d\,\Delta H}{dT}\right)_{T=0} = \left(\frac{d\,\Delta G}{dT}\right)_{T=0} \qquad (10.18)$$

Si se representan gráficamente **AG** y **A H** en función de T, el postulado de Nernst asegura no sólo que los valores son iguales para T = O, sino que sus pendientes son también iguales, como se indica en la figura 10.2. Los cambios de la función

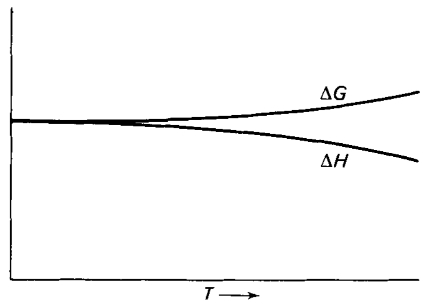


Fig. 10.2 Ilustración del principio de Thomsen y Berthelot.

de Gibbs y de la entalpía son, por consiguiente, muy aproximadamente iguales a lo largo de un intervalo considerable de temperaturas, lo que justifica la validez aproximada del principio de Thomsen y Berthelot a estas temperaturas.

Se observará que las pendientes de **A H** y **AG** son ambas nulas en la figura 10.2. Esto se sigue del hecho de que

$$\left(\frac{d\,\Delta H}{dT}\right)_P = \Delta\left(\frac{dH}{dT}\right)_P = \Delta C_P \tag{10.19}$$

y de que el calor específico se anula a temperatura cero, como se demostró en la ecuación 10.4.

10.4 La ((inaccesibilidad)) de la temperatura cero

Se hacen a veces pomposas afirmaciones en el sentido de que el cero absoluto de temperatura no puede alcanzarse nunca por ningún proceso realizable físicamente. Se han alcanzado en el laboratorio temperaturas de 0,001 K, y no hay indicación alguna de que no puedan alcanzarse temperaturas de 10^{-6} K, 10^{-10} K o cualquier otra temperatura distinta de cero.. La posibilidad de que el estado de temperatura ***exactamente*** cero sea físicamente realizable por algún proceso imaginable parece ser una cuestión que no tiene relación directa con la física. No obstante, el postulado de Nernst implica que no existe ningún proceso adiabático simple que conduzca desde una temperatura diferente de cero a la temperatura cero. El postulado de Nernst identifica la isoterma T = 0 haciéndola coincidir con la adiabática S = 0, aunque las otras isotermas y adiabáticas son distintas. Puesto que dos adiabáticas no pueden cortarse nunca, ninguna adiabática (diferente de S = 0) puede cortar la isoterma T = 0. Por tanto, ningún proceso adiabático iniciado a temperatura diferente de cero puede conducir a la temperatura cero.

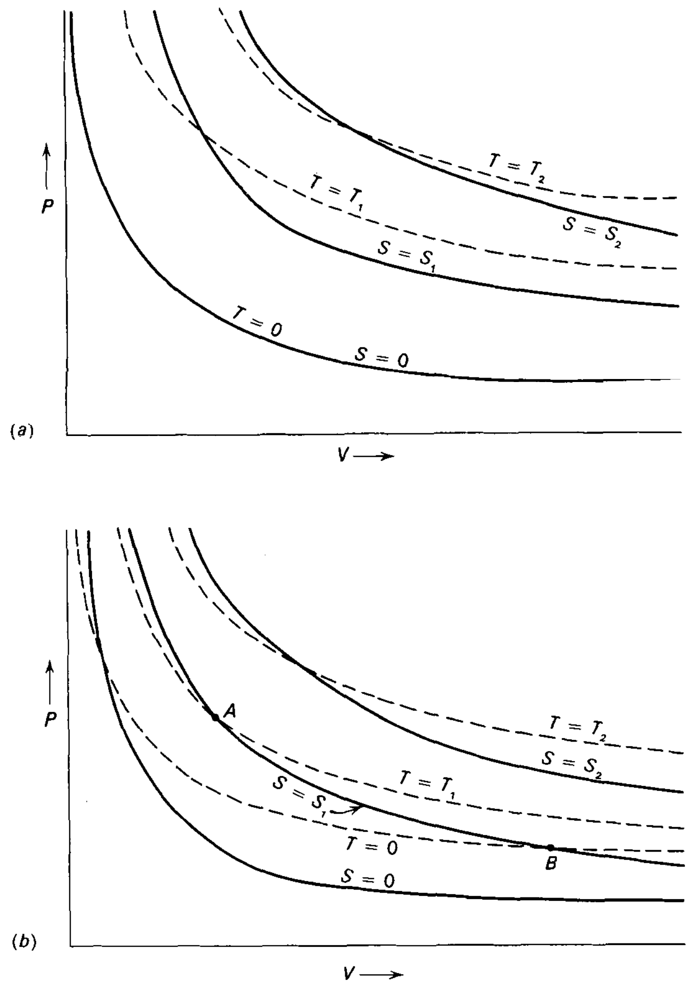


Fig. 10.3 Isotermas y adiabáticas cerca de la temperatura cero.

La situación descrita se indica esquemáticamente en la figura 10.3*a*. En la figura 10.3*b* se representan las isotermas y las adiabáticas que violan el postulado de Nernst. Un proceso adiabático iniciado a temperatura T_1 y conducido a lo largo del camino ***A-B*** podría llevar en este caso a la temperatura cero.

Se han propuesto diversas ideas sutiles e ingeniosas para otros procesos que conduzcan al cero de temperatura, tales como la separación del componente superfluido del helio liquido por medio de tubos capilares finos. En todos los casos se ha encontrado alguna objeción de principio o de tipo práctico. El intento de idear un método satisfactorio en principio constituye un pasatiempo teórico en el mejor de los casos, intelectualmente desafiante pero de escasa importancia física.

11

Resumen de los principios para sistemas generales

11.1 Sistemas generales

A lo largo de los diez primeros capítulos se han establecido los principios de la termodinámica para sistemas simples de forma tal que su generalización es prácticamente evidente por sí misma. Y, en cierto número de casos, tales como la discusión de la estabilidad, hemos utilizado realmente al pie de la letra los enunciados apropiados para sistemas generales.

El patrón de generalización es simple y directo. La ecuación fundamental de un sistema simple es de la forma

$$U = U(S, V, N_1, N_2, \ldots, N_r) \tag{11.1}$$

El volumen y los números de moles desempeñan papeles simétricos, y podemos reexpresar la ecuación 11.1 en la forma simétrica

$$U = U(X_0, X_1, X_2, X_3, \ldots, X_t) \tag{11.2}$$

donde X_0 representa la entropía, X_1 el volumen, *y* las X_k restantes son los números de moles. Para generalizar a sistemas complejos, adoptaremos todo el formalismo anterior con respecto a la ecuación 11.2, reinterpretando simplemente los parámetros X_k. Para sistemas generales, los parámetros extensivos X_k incluyen diversos parámetros magnéticos, eléctricos y elásticos, además de la entropía, el volumen y los números de moles. No vamos a intentar enumerar específicamente los diversos nuevos parámetros extensivos apropiados para los sistemas generales. Estos se introducen en los capítulos siguientes a medida que se consideren individualmente diversos tipos específicos de sistemas. Anticiparemos simplemente aquí la existencia de parámetros extensivos adicionales, y admitiremos que estos nuevos parámetros desempeñan en la teoría papeles completamente simétricos y análogos a los papeles del volumen y de los números de moles en los sistemas simples.

Para comodidad del lector, recapitularemos brevemente los principales teoremas de los diez primeros capítulos, empleando un lenguaje adecuado a los sistemas generales.

11.2 Postulados

Postulado I. *Existen estados particulares (denominados estados de equilibrio) que, macroscópicamente, quedan caracterizados por completo cuando se especifica su energía interna U y un conjunto de parámetros extensivos* $X_1, X_2, \ldots, X_t$ *que se enumerarán más adelante explícitamente.*

Postulado II. *Existe una función (denominada entropia) de los parámetros extensivos, definida para todos los estados de equilibrio, que tiene la propiedad siguiente. Los valores asumidos por los parámetros extensivos en ausencia de ligaduras son aquellos que nzaximizan la entropía respecto al conjunto de estados de equilibrio ligados.*

Postulado III. *La entropía de un sistema compuesto es aditiva respecto a la de los subsistemas constituyentes (por lo que la entropía de cada sistema constituyente es una función de primer orden homogénea de los parámetros extensivos). La entropía es continua y diferenciable, y es una función monótonamente creciente de la energía.*

Postulado IV. *La entropia de cualquier sistema se anula en el estado para el que* $T \equiv (\partial U/\partial S)_{X_1, X_2, \ldots} = 0$.

11.3 Parárnetros intensivos

La forma diferencial de la ecuación fundamental es

$$dU = T\,dS + \sum_1^t P_k\,dX_k = \sum_0^t P_k\,dX_k \tag{11.3}$$

en la que

$$P_k = \frac{\partial U}{\partial X_k} \tag{11.4}$$

El término $T\,dS$ es el calor intercambiado y $\sum_1^t P_k\,dX_k$ es el trabajo. Los parámetros intensivos son funciones de los parámetros extensivos, siendo las relaciones funcionales las ecuaciones de estado. Además, las condiciones de equilibrio con respecto a una transferencia de X_k entre dos subsistemas exigen la igualdad de los parámetros intensivos P_k.

La relación de Euler, que se sigue de la propiedad de ser homogénea de primer orden, es

$$U = \sum_0^t P_k X_k \tag{11.5}$$

y la relación de Gibbs-Duhem es

$$\sum_0^t X_k\,dP_k = 0 \tag{11.6}$$

En la representación entrópica se cumplen relaciones análogas.

11.4 Transformadas de Legendre

Una transformación parcial de Legendre puede hacerse reemplazando las variables $X_0, X_1, X_2, \ldots, X_s$ por $P_0, P_1, \ldots, P_s$. La función transformada de Legendre es

$$U[P_0, P_1, \ldots, P_s] = U - \sum_0^s P_k X_k \tag{11.7}$$

Las variables naturales de esta función son $P_0, \ldots, P_s, X_{s+1}, \ldots, X_t$, y las derivadas naturales son

$$\frac{\partial U[P_0, \ldots, P_s]}{\partial P_k} = -X_k, \qquad k = 0, 1, \ldots, s \tag{11.8}$$

$$\frac{\partial U[P_0, \ldots, P_s]}{\partial X_k} = P_k \qquad k = s+1, \ldots, t \tag{11.9}$$

y por consiguiente

$$dU[P_0, \ldots, P_s] = \sum_0^s (-X_k)\, dP_k + \sum_{s+1}^t P_k\, dX_k \tag{11.10}$$

Los valores de equilibrio de los parametros extensivos no ligados en un sistema que se encuentra en contacto con fuentes de $P_0, P_1, \ldots, P_s$ constantes minimizan $U[P_0, \ldots, P_s]$ para $P_0, \ldots, P_s$ constantes.

11.5 Relaciones de Maxwell

Las derivadas parciales mixtas del potencial $U[P_0, \ldots, P_s]$ son iguales, por lo que, segun la ecuación 11.10,

$$\frac{\partial X_j}{\partial P_k} = \frac{\partial X_k}{\partial P_j} \qquad \text{si} \quad j, k \leqslant s \tag{11.11}$$

$$\frac{\partial X_j}{\partial X_k} = \frac{-\partial P_k}{\partial P_j} \qquad \text{si} \quad j \leqslant s \quad \text{y} \quad k > s \tag{11.12}$$

$$\frac{\partial P_j}{\partial X_k} = \frac{\partial P_k}{\partial X_j} \qquad \text{si} \quad j, k > s \tag{11.13}$$

En cada una de estas derivadas parciales, las variables que deben mantenerse constantes son todas las del conjunto $P_0, \ldots, P_s, X_{s+1}, \ldots, X_t$, excepto la variable con respecto a la cual se realiza la derivada.

Las relaciones pueden leerse en el diagrama mnemotécnico de la figura 11.1.

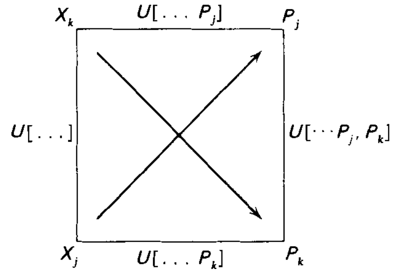


Fig. 11.1 Diagrama mnemotécnico termodinámico general. El potencial $U[\ldots]$ es la transformada general de Legendre de U. El potencial $U[\ldots P_j]$ es $U[\ldots] - P_j X_j$. Es decir. $U[\ldots P_j]$ está transformada con respecto a P_j además de todas las variables de $U[\ldots]$ Las restantes funciones se definen análogamente.

11.6 Estabilidad y transiciones de fase

Los criterios de estabilidad son

$$\left(\frac{\partial P_j}{\partial x_j}\right)_{P_0, \ldots, P_{j-1}, x_{j+1}, \ldots, x_{t-1}} > 0 \qquad \text{para todo } j \tag{11.14}$$

donde $x_j = X_j / X_t$.

Si no se satisfacen los criterios de estabilidad, el sistema se descompone en dos o más porciones, llamadas fases. Pueden deducirse reglas análogas a la de las fases de Gibbs para tipos particulares de sistemas complejos, pero su forma general carece de utilidad práctica.

Las fases críticas que constituyen el límite entre la estabilidad total y la inestabilidad se determinan por las condiciones (ecuación 9.45)

$$\left(\frac{\partial P_k}{\partial x_s}\right)_{P_0, \ldots, P_{s-1}, x_{s+1}, \ldots, x_{j-1}} = 0 \qquad \text{para todo} \quad k \;\mathbf{3}\; s \tag{11.15}$$

y (ecuaciones 9.49 y 9.50)

$$\left(\frac{\partial^2 P_s}{\partial x_s^2}\right)_{P_0, \ldots, P_{s-1}, x_{s+1}, \ldots, x_{t-1}} = 0 \tag{11.16}$$

$$\left(\frac{\partial^3 P_s}{\partial x_s^3}\right)_{P_0, \ldots, P_{s-1}, x_{s+1}, \ldots, x_{t-1}} > 0 \tag{11.17}$$

En este «punto» crítico, ciertos parámetros observables dejan de estar acotados. En particular (ecuaciones 9.54),

$$\left(\frac{\partial x_k}{\partial P_j}\right)_{P_0, \ldots, P_s, x_{s+1}, \ldots, x_{t-1}} \to \infty \qquad j, k \leqslant s \tag{11.18}$$

11.7 Propiedades a temperatura cero

Finalmente, para un sistema general, los calores específicos se anulan a temperatura cero:

$$c_{x_1,x_2,\ldots} \equiv T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{x_1,x_2,\ldots} \to 0 \qquad \text{cuando} \qquad T \to 0 \tag{11.19}$$

y

$$c_{x_1,\ldots,x_{k-1},P_k,x_{k+1},\ldots} \to 0 \qquad \text{cuando} \qquad T \to 0 \tag{11.20}$$

Además, los cuatro tipos siguientes de derivadas se anulan a temperatura cero:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial x_k}\right)_{T,x_1,\ldots,x_{k-1},x_{k+1},\ldots} \to 0 \qquad \text{cuando} \qquad T \to 0 \tag{11.21}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{x_1,x_2,\ldots} \to 0 \qquad \text{cuando} \qquad T \to 0 \tag{11.22}$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P_k}\right)_{T,x_1,\ldots,x_{k-1},x_{k+1},\ldots} \to 0 \qquad \text{cuando} \qquad T \to 0 \tag{11.23}$$

y

$$\left(\frac{\partial x_k}{\partial T}\right)_{x_1,\ldots,x_{k-1},P_k,x_{k+1},\ldots} \to 0 \qquad \text{cuando} \qquad T \to 0 \tag{11.24}$$

Las aplicaciones de la termodinámica se deducen de las interpretaciones específicas de estos teoremas cuando se identifican adecuadamente los valores de x_k para sistemas particulares.

SEGUNDA PARTE

Aplicaciones representativas

Capítulos 12-14

12

Termodinámica química

12.1 Reacciones químicas

En la segunda parte de este libro dedicamos nuestra atención a los sistemas complejos. Por medio de ejemplos específicos, demostraremos cómo el formalismo sencillo desarrollado hasta ahora puede generalizarse a nuevos tipos de procesos y nuevos tipos de parámetros extensivos.

La primera generalización se hará a las reacciones químicas. Los parámetros extensivos de los sistemas a estudiar son precisamente aquellos con los que estamos familiarizados: energía, entropía, volumen y los números de moles de los componentes químicos. Sin embargo, consideraremos un nuevo tipo de proceso: la reacción química.

Una reacción química es un proceso en el que los diversos números de moles del sistema cambian, aumentando unos a expensas de la disminución de otros. Las relaciones entre los números de moles cambiantes están regidas por las leyes básicas de la química y se describen por medio de ***ecuaciones químicas.*** Ecuaciones químicas típicas son

$$2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O \tag{12.1}$$

$$2O \rightleftharpoons O_2 \tag{12.2}$$

$$3H_2 + SO, \rightleftharpoons SH_2 + 2H_2O \tag{12.3}$$

El significado de la primera de estas ecuaciones es que los cambios en los números de moles de H_2, O, y H_2O se hallan en la relación de $-2 : -1 : +2$. Las tres ecuaciones químicas son, pues, equivalentes a las tres expresiones siguientes:

$$dN_{H_2} : dN_{O_2} : dN_{H_2O} = -2 : -1 : +2 \tag{12.4}$$

$$dN_O : dN_{O_2} = -2 : +1 \tag{12.5}$$

$$dN_{H_2} : dN_{SO_2} : dN_{SH_2} : dN_{H_2O} = -3 : -1 : +1 : +2 \tag{12.6}$$

Definiremos un factor de proporcionalidad, $d\tilde{N}$, tal que la ecuación 12.1 (o la 12.4) implica

$$dN_{H_2} = -2d\tilde{N}, \qquad dN_{O_2} = -d\tilde{N}, \qquad dN_{H_2O} = +2d\tilde{N} \tag{12.7}$$

Análogamente, la ecuación 12.2 (o la 12.5) implica

$$dN_O = -2d\tilde{N}, \qquad dN_{O_2} = d\tilde{N} \tag{12.8}$$

En general, una ecuación quimica puede escribirse de la forma

$$\nu'_1 A_1 + \nu'_2 A_2 + \cdots + \nu'_{k-1} A_{k-1} \rightleftharpoons \nu'_k A_k + \nu'_{k+1} A_{k+1} + \cdots \tag{12.9}$$

donde A, son los símbolos de los constituyentes químicos y ν'_k son números enteros positivos pequeños, denominados *coeficientes estequiométricos.* Tal ecuacion química es la notación que los químicos utilizan para representar el conjunto de ecuaciones

$$dN_j = -\nu'_j \, d\tilde{N} \qquad \text{si} \qquad j < k \tag{12.10}$$

$$dN_j = +\nu'_j \, d\tilde{N} \qquad \text{si} \qquad j \geqslant k \tag{12.11}$$

Es conveniente definir otra serie de coeficientes estequiométricos mediante

$$\nu_j = -\nu'_j \qquad \text{si} \qquad j < k \tag{12.12}$$

$$\nu_j = +\nu'_j \qquad \text{si} \qquad j \geqslant k \tag{12.13}$$

Los coeficientes estequiométricos ν_j son negativos para las sustancias reaccionantes o «reactivos», y positivos para los «productos» en la ecuacion 12.9. Pasando todos los términos al segundo miembro de la ecuacion 12.9, podremos escribir entonces

$$0 \rightleftharpoons \sum_j \nu_j A_j \tag{12.14}$$

y

$$dN_j = \nu_j \, d\tilde{N} \tag{12.15}$$

La identificación de los reactivos y de los productos en una ecuación química no es única, dado que la reacción puede transcurrir en ambas direcciones. La asignación de una dirección convencional es puramente arbitraria, y los signos absolutos de los coeficientes ν_j no tienen ningún significado físico (aunque el signo relativo de dos coeficientes está definido. por supuesto). Un convenio adoptado corrientemente es tomar la dirección de la reacción como aquélla en que la misma es exotérmica, de acuerdo con el principio de Thomsen y Berthelot (sección 10.3). En la sección 12.5 consideraremos la cuestión de la absorción o el desprendimiento de calor en el curso de la reacción quimica.

12.2 Equilibrio químico

El tratamiento termodinámico de los procesos químicos es completamente análogo al tratamiento de los procesos de los sistemas simples. Consideremos un sistema con r componentes químicos, entre los cuales puede tener lugar la reacción quimica

$$0 \rightleftharpoons \sum_{1}^{r} \nu_j A_j \tag{12.16}$$

Si alguno de los componentes no interviene en la reacción, el coeficiente estequiométrico correspondiente es cero, de manera que la suma se realiza formalmente considerando todos los componentes. El cambio en la función de Gibbs asociado a un cambio virtual de los números de moles es

$$dG = \sum_{1}^{r} \mu_j \, dN_j \tag{12.17}$$

Pero los cambios de los números de moles están relacionados con los coeficientes estequiométricos, por lo que

$$dG = \left(\sum_{1}^{r} \mu_j \nu_j\right) d\tilde{N} \tag{12.18}$$

Si el sistema esta en contacto con fuentes de temperatura y presión (la atmósfera que lo rodea), la condición de equilibrio es que dG se anule para cualquier valor de $d\tilde{N}$, es decir, que

$$\sum_{1}^{r} \nu_j \mu_j = 0 \tag{12.19}$$

Esta es la condición del equilibrio químico. Es análoga a la condición de igualdad de temperatura para los procesos de intercambio calorífico, de igualdad de presión para los cambios de volumen, o de igualdad de potencial químico para el flujo de materia.

Si el sistema contiene originalmente N_1° moles del primer componente, N," moles del segundo componente. etc., la reacción química se verifica en cierto grado y los números de moles finales son N,, $N_2, \ldots, N_r$. La ecuación química requiere que para todo valor de j

$$N_j = N_j^\circ + \int dN_j = N_j^\circ + \nu_j \, \Delta\tilde{N} \tag{12.20}$$

Por consiguiente, queda solamente una cantidad por determinar: el parámetro Único $\Delta\tilde{N}$. Cada uno de los potenciales químicos de la ecuación 12.19 puede expresarse en función de T. P y los números de moles. Si T y P son conocidos, la

ecuación 12.19 es una sola ecuación con la única incógnita $\Delta\tilde{N}$, y por consiguiente permite la resolución explícita del problema.

12.3 Grado de reacción

Si $\Delta\tilde{N}$ aumenta suficientemente. uno de los números de moles N_j podría llegar a haccrsc negativo. Es decir, si la reacción avanza, finalmente uno de los reaccionantes llega a agotarse. El valor máximo de $\Delta\tilde{N}$ para el que todos los valores N siguen siendo positivos define por consiguiente el mayor avance imaginable de la reacción. Análogamente. el valor algebraicamente mínimo de $\Delta\tilde{N}$ para el cual todos los valores N_j siguen siendo positivos define cl mayor avance imaginable de la reacción inversa. El valor real de $\Delta\tilde{N}$ en el equilibrio puede ser cualquier valor comprendido entre estos dos extremos. El *grado de reacción* ε se define como

$$\varepsilon = \frac{\Delta\tilde{N} - \Delta\tilde{N}_{min}}{\Delta\tilde{N}_{max} - \Delta\tilde{N}_{min}} \tag{12.21}$$

Es posible que una solución directa de la ecuación del equilibrio químico (12.19) dé un valor de $\Delta\tilde{N}$ mayor que $\Delta\tilde{N}_{max}$ o menor que $\Delta\tilde{N}_{min}$. En tal caso, el proceso termina con el agotamiento de uno de los componentes. La condición de la ecuación 12.19 no es satisfecha por el sistema, pero éste alcanza el valor más pequeño de $|\Sigma \nu_k \mu_k|$ compatible con valores no negativos de N_j. El grado de reacción es entonces cero o la unidad, y se dice que la reaccion es «completa».

Como ejemplo concreto, supongamos que se introducen en un recipiente $\frac{1}{2}$ mol de SH_2, $\frac{3}{4}$ mol de H_2O, 2 mol de H_2 y 1 mol de SO,. El sistema se mantiene a la temperatura de 30 °C y a la presión de 1 atm. Los constituyentes químicos pueden sufrir la reacción química de la ecuación 12.3. Entonces, la condición de equilibrio es

$$-3\mu_{H_2} - \mu_{SO_2} + \mu_{SH_2} + 2\mu_{H_2O} = 0 \tag{12.22}$$

y

$$N_{H_2} = 2 - 3\Delta\tilde{N} \tag{12.23}$$

$$N_{SO_2} = 1 - \Delta\tilde{N} \tag{12.24}$$

$$N_{SH_2} = \tfrac{1}{2} + \Delta\tilde{N} \tag{12.25}$$

$$N_{H_2O} = \tfrac{3}{4} + 2\Delta\tilde{N} \tag{12.26}$$

Si se conociesen todos los potenciales químicos en función de T, P y los N,. podríamos insertar las ecuaciones 12.23-12.26 en la ecuación 12.22 y hallar así $\Delta\tilde{N}$. Supongamos que la solución es $\Delta\tilde{N} =$ [illegible] y calculemos el grado de reacción. Si $\Delta\tilde{N} =$ [illegible], entonces N_{H_2} se hace cero por la ecuación 12.23; este valor es $\Delta\tilde{N}_{max}$. Si $\Delta\tilde{N} = -\frac{3}{8}$, entonccs N_{H_2O} se hace cero; este valor es $\Delta\tilde{N}_{min}$. El grado de reaccion es, por consiguiente, +.

Supongamos, sin embargo, que disminuye la temperatura. y que la solución de la ecuación 12.22 da entonces el valor de $\Delta\tilde{N} = 0{,}8$. Este valor es mayor que $\Delta\tilde{N}_{max}$. La solución verdadera es $\Delta\tilde{N} = \Delta\tilde{N}_{max} = \frac{2}{3}$, y el grado de reacción es la unidad.

12.4 Reacciones simultáneas

Si son posibles dos o más reacciones químicas entre los constituyentes de un sistema, cada reacción da lugar a una condición de equilibrio similar a la de la ecuación 12.19. Para demostrar que esto es así, consideremos dos reacciones

$$0 \rightleftharpoons \sum_{1}^{r} \nu_j^{(1)} A_j \tag{12.27}$$

y

$$0 \rightleftharpoons \sum_{1}^{r} \nu_j^{(2)} A_j \tag{12.28}$$

En cada una de ellas serán nulos los coeficientes estequiométricos correspondientes a los constituyentes que no intervienen en la reacción. Para la primera reacción definiremos un factor de proporcionalidad $d\tilde{N}^{(1)}$, y $d\tilde{N}^{(2)}$ para la segunda.

Entonces.

$$dN_j^{(1)} = \nu_j^{(1)}\, d\tilde{N}^{(1)} \tag{12.29}$$

$$dN_j^{(2)} = \nu_j^{(2)}\, d\tilde{N}^{(2)} \tag{12.30}$$

La variación total dN_j es la suma de los cambios parciales debidos a cada reacción:

$$dN_j = dN_j^{(1)} + dN_j^{(2)} \tag{12.31}$$

La variación virtual de la función de Gibbs es

$$dG = \sum_{1}^{r} \mu_j\, dN_j \tag{12.32}$$

o

$$dG = \left(\sum_j \nu_j^{(1)} \mu_j\right) d\tilde{N}^{(1)} + \left(\sum_j \nu_j^{(2)} \mu_j\right) d\tilde{N}^{(2)} \tag{12.33}$$

Como dG tiene que anularse para valores cualesquiera de $d\tilde{N}^{(1)}$ y de $d\tilde{N}^{(2)}$, llegamos a la conclusión de que

$$\sum_{1}^{r} \nu_j^{(1)} \mu_j = 0 \tag{12.34}$$

$$\sum_{1}^{r} \nu_j^{(2)} \mu_j = 0 \tag{12.35}$$

Estas dos ecuaciones simultáneas permiten la evaluación de las dos incógnitas $\Delta\tilde{N}^{(1)}$ y $\Delta\tilde{N}^{(2)}$, las cuales, a su vez. determinan todos los números de moles en el equilibrio a través de las ecuaciones

$$N_j = N_j^{\circ} + \nu_j^{(1)}\, \Delta\tilde{N}^{(1)} + \nu_j^{(2)}\, \Delta\tilde{N}^{(2)} \tag{12.36}$$

El concepto de grado de reacción no es útil si está permitida más de una reacción. y no es nuestra intención ampliar su definición a este caso.

12.5 Calor de reacción

Cuando una reacción química tiene lugar a temperatura y presión constantes. puede desprenderse o absorberse calor. Para investigar este fenómeno, recordemos que la entalpia actúa como un ((potencial del intercambio calorífico» a presión constante (sección 6.3). por lo que el intercambio de calor está asociado a un cambio de entalpía. La relación entre la entalpía y la función de Gibbs es

$$H = G + TS \tag{12.37}$$

o

$$H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, N_1, N_2, \ldots} \tag{12.38}$$

Si se produce una reacción química infinitesimal $d\tilde{N}$, tanto H como G se modifican y

$$dH = \frac{dH}{d\tilde{N}}\, d\tilde{N} = \frac{dG}{d\tilde{N}}\, d\tilde{N} - T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{dG}{d\tilde{N}}\right)_{P, N_1, N_2,} d\tilde{N} \tag{12.39}$$

Pero el cambio de la función de Gibbs es

$$dG = \sum_{1}^{r} \mu_j\, dN_j = \left(\sum_{1}^{r} \nu_j \mu_j\right) d\tilde{N} \tag{12.40}$$

de donde

$$\frac{dG}{d\tilde{N}} = \sum_{1}^{r} \nu_j \mu_j \tag{12.41}$$

En el equilibrio $dG/d\tilde{N}$ se anula, pero la derivada de $dG/d\tilde{N}$ con respecto a la temperatura no lo hace, por lo que en las proximidades del estado de equilibrio la ecuación 12.39 se convierte en

$$\frac{dH}{d\tilde{N}} = -T\frac{\partial}{\partial T}\left(\sum_{1}^{r} \nu_j \mu_j\right)_{P, N_1, N_2, \ldots} \tag{12.42}$$

La magnitud $dH/d\tilde{N}$ se conoce como *calor de reacción;* es el calor absorbido por unidad de reacción en las proximidades del estado de equilibrio. Es positivo para las reacciones *endotérmicas* y negativo para las reacciones *exotérmicas.*

Hemos supuesto que la reacción considerada no llega a completarse. Si se completase, la suma de la ecuación 12.41 no se anularía en el estado de equilibrio, y esta suma aparecería como un término adicional en la ecuación 12.42.

Como la suma de la ecuación 12.42 se anula para la composición de equilibrio, es intuitivamente evidente que la derivada de esta cantidad con respecto a la tem-

peratura está relacionada con la dependencia de las concentraciones de equilibrio con respecto a la temperatura. Nos resultará conveniente desarrollar esta relación explícitamente sólo en el caso especial de los gases ideales, en la sección 12.9. Sin embargo, es interesante hacer notar aquí la credibilidad de la relación y reconocer que tal relación permite medir el calor de reacción por determinaciones de las composiciones de equilibrio a diversas temperaturas en lugar de hacerlo por experimentos calorimétricos relativamente dificultosos.

12.6 La estabilidad y el principio de Le Châtelier

Los criterios de estabilidad en presencia de reacciones químicas son consecuencia del requisito de que la función de Gibbs tenga un valor mínimo o que, en el estado de equilibrio,

$$\frac{d^2G}{d\tilde{N}^2} > 0 \tag{12.43}$$

Así

$$\frac{d}{d\tilde{N}} \sum_{1}^{r} \nu_k \mu_k > 0 \tag{12.44}$$

Quizás la deducción mas interesante que puede obtenerse del criterio de estabilidad es la forma del principio de Le Châtelier para los sistemas químicos. Consideremos en primer lugar el efecto de un cambio de temperatura a presión constante; demostraremos que un incremento de temperatura desplaza el equilibrio químico en la dirección en que se absorbe calor.

El desplazamiento del equilibrio viene descrito por el cambio en $\Delta\tilde{N}$ producido por la variación de temperatura dada. Hemos especificado la constancia de la presión, y, puesto que lo que nos interesa es el equilibrio químico, la magnitud $\Sigma\nu_j\mu_j$ es también constante (de hecho, cero). Así, pues, estamos interesados en la cantidad

$$\left(\frac{\partial \tilde{N}}{\partial T}\right)_{P,\,\Sigma\nu_j\mu_j} = -\frac{(\partial\Sigma\nu_j\mu_j/\partial T)_{P,\,\Delta\tilde{N}}}{(\partial\Sigma\nu_j\mu_j/\partial\tilde{N})_{P,\,T}} \tag{12.45}$$

El numerador está relacionado con el calor de reacción por la ecuación 12.42, por lo que

$$\left(\frac{\partial \tilde{N}}{\partial T}\right)_{P,\,\Sigma\nu_j\mu_j} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial\Sigma\nu_j\mu_j}{\partial\tilde{N}}\right)^{-1}\frac{dH}{d\tilde{N}} \tag{12.46}$$

El segundo factor es positivo por el criterio de estabilidad, por lo que el signo de $(\partial\tilde{N}/\partial T)_P$ es el mismo que el del calor de reacción $dH/d\tilde{N}$. Para las reacciones endotérmicas, un incremento de temperatura hace aumentar $\Delta\tilde{N}$, y para las exotérmicas un incremento de temperatura hace que $\Delta\tilde{N}$ disminuya. Resumiendo, *si se aumenta la temperatura a presión constante, el equilibrio químico se desplaza en la dirección en que se absorbe calor.*

Un resultado similar se alcanza como consecuencia de una variación de presión a temperatura constante. Tenemos

$$\left(\frac{\partial \tilde{N}}{\partial P}\right)_{T,\,\Sigma\nu_j\mu_j} = -\left(\frac{\partial\Sigma\nu_j\mu_j}{\partial P}\right)_{T,\,\Delta\tilde{N}} \Bigg/ \left(\frac{\partial\Sigma\nu_j\mu_j}{\partial\tilde{N}}\right)_{T,\,P} \tag{12.47}$$

El significado del numerador se sigue del hecho de que

$$\Sigma\nu_j\mu_j = \frac{\partial G}{\partial\tilde{N}}$$

de donde

$$\left(\frac{\partial\Sigma\nu_j\mu_j}{\partial P}\right)_{T,\,\Delta\tilde{N}} = \frac{\partial^2 G}{\partial P\,\partial\tilde{N}} = \frac{\partial^2 G}{\partial\tilde{N}\,\partial P} = \frac{\partial V}{\partial\tilde{N}} \tag{12.48}$$

Alternativamente, podemos escribir

$$\left(\frac{\partial\Sigma\nu_j\mu_j}{\partial P}\right)_{T,\,\Delta\tilde{N}} = \Sigma\nu_j\left(\frac{\partial\mu_j}{\partial P}\right)_{T,\,N_1,\,N_2,\,\ldots} = \Sigma\nu_j v_j \tag{12.49}$$

y vemos de nuevo que esta magnitud es $\partial V/\partial\tilde{N}$, es decir, el cambio de volumen por unidad de reacción. La ecuación 12.47 indica, por tanto, que el signo de $\partial\tilde{N}/\partial P$ es opuesto al de $\partial V/\partial\tilde{N}$. Ello equivale a decir que *un incremento de lapresión a temperatura constante desplaza el equilibrio químico en aquella dirección en que el volumen total disminuye.*

12.7 Regla de las fases de Gibbs para sistemas químicos

La regla de las fases de Gibbs se modifica fácilmente para adaptarla a los sistemas químicos.

Consideremos un sistema con r componentes y M fases, y repitamos el recuento del número de grados de libertad, como en la sección 9.6. Supondremos que son posibles c reacciones quimicas entre los componentes. Los $(r + 2)$ parámetros intensivos T, P, μ_1, μ_2, . . . , μ_r son iguales en todas las fases por las condiciones de equilibrio para la transferencia de calor, volumen o materia. Entre estos $(r + 2)$ parámetros se cumplen M ecuaciones de Gibbs-Duhem. y hay c ecuaciones de equilibrio químico (de la forma 12.27 o 12.28). Por consiguiente, el número de grados de libertad es

$$f = (r + 2) - M - c \tag{12.50}$$

El número máximo posible de fases coexistentes es $r - c + 2$.

Es interesante el caso especial de las reacciones químicas completas. Uno de los componentes se agota y de hecho no aparece en el sistema. Si ignoramos la existencia

de este componente y nos olvidamos también de la ecuación química asociada, tanto r como c en la ecuación 12.50 se reducen en una unidad. El numero de grados de libertad queda inalterado. y todas las predicciones físicas siguen siendo válidas en tanto que la reacción química sea completa. Este hecho afortunado es responsable de la simplicidad de la termodinámica, la cual seria prácticamente intratable si tuviera que considerarse explícitamente toda reacción química imaginable.

Por ejemplo, consideremos un experimento químico en el que intervengan soluciones acuosas de diversos ácidos y sales. En principio, el agua podría disociarse en hidrógeno y oxígeno por la reacción 12.1, pero esta reacción llega a completarse por agotamiento del hidrógeno. En lugar de H_2, O, y agua como componentes (además de los diversos ácidos y sales disueltos). sólo suelen considerarse explícitamente el agua y el O,, y se ignora la reacción 12.1. De hecho. podemos comprender que la consideración explícita de todas las reacciones admisibles para este sistema exigiría que considerásemos no sólo la reacción 12.1, sino también la 12.2, reacciones análogas para la disociación del hidrógeno, y un número enorme de reacciones que describen la formación de una multitud de complejos químicos extraños.

12.8 Reacciones químicas en gases ideales

Para que el químico pueda obtener respuestas numéricas especificas en lo que se refiere a la composición de equilibrio en un sistema particular, tiene que conocer la forma explícita de la ecuación de estado $\mu = \mu(T, P, N,, N,. \ldots)$. **A** temperaturas altas, cuando todos los componentes se hallan en la fase gaseosa, la ecuación de estado de un gas ideal proporciona una buena descripción aproximada del sistema. Los resultados de las secciones precedentes se hacen entonces explícitos y detallados. Estos resultados tienen una importancia práctica considerable y son interesantes también como ilustraciones concretas de los principios generales. En el resto de este capítulo particularizaremos los resultados generales para el caso específico de las reacciones entre gases ideales.

El potencial químico del k-simo componente de una mezcla de gases ideales es (segun las ecuaciones D.46 y D.47)

$$\mu_k = RT\phi_k(T) + RT \ln P + RT \ln x_k \qquad (12.51)$$

donde x_k es la fracción molar $N_k/\Sigma N_j$. La ecuación del equilibrio químico para una reacción con coeficientes estequiométricos $\nu_1, \nu_2, \ldots$ es

$$\sum_1^r \nu_k \mu_k = 0 \qquad (12.52)$$

de donde

$$\sum_k \nu_k \ln x_k = -\sum_k \nu_k \ln P - \sum_k \nu_k \phi_k(T) \qquad (12.53)$$

Escribiendo

$$\ln K(T) = -\sum_k \nu_k \phi_k(T) \qquad (12.54)$$

tenemos

$$\prod_k x_k^{\nu_k} = P^{-\Sigma \nu_k} K(T) \qquad (12.55)$$

Esta ecuación es la *ley de acción de masas*. La magnitud $K(T)$ recibe el nombre de *constante de equilibrio* para la reacción considerada. Si se conoce explícitamente $K(T)$ en función de T para una reacción particular, las concentraciones de equilibrio pueden calcularse por la ley de acción de masas.

Volviendo al ejemplo ilustrativo de las ecuaciones 12.22-12.26, si la temperatura es lo suficientemente alta para que todos los componentes puedan representarse como gases ideales, tenemos

$$N = \Sigma N_j = 4{,}25 - \Delta\tilde{N} \qquad (12.56)$$

$$x_{SH_2} = \frac{0{,}5 + \Delta\tilde{N}}{4{,}25 - \Delta\tilde{N}} \qquad (12.57)$$

y análogamente para los demás componentes. La ley de acción de masas se convierte entonces en

$$\frac{(0{,}5 + \Delta\tilde{N})(0{,}75 + 2\Delta\tilde{N})^2(4{,}25 - \Delta\tilde{N})}{(2 - 3\Delta\tilde{N})^3(1 - \Delta\tilde{N})} = PK(T) \qquad (12.58)$$

Problemas—Sección 12.8

12.8-1. A temperaturas superiores a 200 "C. el pentacloruro de fósforo se disocia de acuerdo con la reacción

$$Cl_5P \rightleftharpoons Cl_3P + Cl_2$$

Una muestra de Cl_5P que pesa 1.9 g se encuentra a la temperatura de 320 °C y ejerce una presión de 0,31 atm. Una vez que la reacción ha alcanzado el equilibrio, se halla que el sistema ocupa un volumen de 2,4 litros. Determínese el grado de disociación y la constante de equilibrio.

12.8-2. La constante de equilibrio de la reacción SO, $\rightleftharpoons SO_2 + \frac{1}{2}O_2$ tiene el valor 0,540 $(atm)^{1/2}$ para T = 1000 K. Si se introduce 1 mol de SO, y 2 moles de O, en un recipiente y se mantienen a una presión de 4 atm, calcúlese el número de moles de SO, presentes en el equilibrio. La ecuación para N_{SO_3} debe resolverse aproximadamente por métodos gráficos con una precisión superior al 20 por 100.

12.8-3. Se introducen en una botella 20 g de CO y 20 g de O,. La temperatura se mantiene a 5400 °R (Fahrenheit absolutos) y la presión a 2 atm. A esta temperatura. la constante de equilibrio para la reacción

$$2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2$$

es

$$K = 10^{0.94} \text{ atm}$$

¿Cuántos gramos de CO_2 hay en la botella cuando se alcanza el equilibrio? Es suficiente dar un sistema totalmente numérico de ecuaciones simultáneas. No se requiere solución explícita.

12.8-4. Demuéstrese que el criterio de estabilidad 12.44 se satisface si todos los componentes químicos son gases ideales.

12.9 Dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura

La constante de equilibrio está definida por la ecuación 12.54 en términos de las funciones ϕ_k. Estas funciones, a su vez, se definen en función de las integrales de los calores específicos $c_{Pk}(T)$ por la ecuación D.45:

$$RT\phi_k = h_{0k} - T(s_{0k} + R \ln P_0) - T\int_{T_0}^{T} \frac{dT'}{T'^2}\int_{T_0'}^{T'} c_{Pk}(T'')\, dT'' \qquad (12.59)$$

donde P_0 y T_0 son la presión y la temperatura del estado de referencia, y h_{0k} y s_{0k} son la entalpía molar y la entropía molar del componente gas ideal k-simo en el estado de referencia. Finalmente, recordemos que los calores específicos $c_{Pk}(T)$ pueden representarse como series de potencias de la temperatura, como en la ecuación D.33 o en la tabla D.2. Teniendo en cuenta todos estos hechos, es evidente que podemos escribir $K(T)$ explícitamente como una serie de potencias de T. cuyos coeficientes están relacionados con los coeficientes del desarrollo de los calores específicos c_{Pk}.

La introducción de la serie de potencias para c_{Pk} en la ecuación 12.59, y de dicha ecuación en $K(T)$, da un resultado de la forma:

$$\ln K(T) = \left(\frac{1}{R}\frac{dH}{d\tilde{N}}\right)_0 \frac{1}{T} + A \ln T + B + CT + DT^2 + \cdots \qquad (12.60)$$

El relacionar los coeficientes de esta ecuación con los de la tabla D.2 se deia como tarea para el lector. Al adoptar la notación $\left(\frac{1}{R}\frac{dH}{d\tilde{N}}\right)_0$ para el coeficiente del término $1/T$, hemos anticipado el significado físico de este coeficiente como calor de reacción a temperatura cero. Este significado se obtiene directamente por inserción de la ecuación 12.60 en la relación de van't Hoff, que se deducirá en la sección siguiente.

En la tabla 12.1 se dan los valores de los coeficientes de la ecuación 12.60 para varias reacciones químicas representativas.

Los coeficientes de la tabla vienen definidos por

$$\log_{10} K(T) = \frac{1}{RT}\left(\frac{dH}{d\tilde{N}}\right)_0 + A \log_{10} T + B + CT + DT^2$$

Los logaritmos están en base 10, las dimensiones de $K(T)$ son $(\text{atm})^{\Sigma\nu_k}$, y T está expresada en K.

Tabla 12.1 Dependencia de las constantes de equilibrio respecto a la temperatura

	$\frac{1}{R}\left(\frac{dH}{d\tilde{N}}\right)_0$	A	B	C	D	E
[illegible]	-24900	1 [illegible]	$-1{,}08$	0.965×10^{-4}	$0.139 \times 10^{[illegible]}$	$-0{,}665 \times 10^{[illegible]}$
$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$	-2692	1.75	5,943	$48{,}3 \times 10^{-4}$	$-7.144 \times 10^{[illegible]}$	
$2IH \rightleftharpoons H_2 + I_2$	-540.4	0,503	$-2{,}350$			
$2BrH \rightleftharpoons H_2 + Br_2$	-5223	0.553	-2.72			
$I_2 \rightleftharpoons 2I$	-7550	$+0{,}75$	$-0{,}440$	-4.09×10^{-4}	$0{,}04726 \times 10^{-6}$	

Problemas—Sección 12.9

12.9-1. ¿En que proporción está disociado el I_2 a 0 C y 1 atm de presión? ¿En que grado varia el porcentaje de disociación a medida que se eleva la temperatura?

12.10 Calor de reacción de las reacciones entre gases ideales

Siguiendo con la particularización de los resultados generales para el caso especial de las reacciones entre gases ideales, vamos a ocuparnos del calor de reacción.

Por la ecuación 12.42 tenemos

$$\frac{dH}{d\tilde{N}} = -T\frac{\partial}{\partial T}(\Sigma\nu_j\mu_j)_{P,N_1,N_2,\ldots} \qquad (12.61)$$

e, introduciendo la ecuación 12.51,

$$\frac{dH}{d\tilde{N}} = -T\frac{\partial}{\partial T}(RT\Sigma\nu_j\phi_j + RT\Sigma\nu_j \ln P + RT\Sigma\nu_j \ln x_j) \qquad (12.62)$$

$$\frac{dH}{d\tilde{N}} = -\Sigma\nu_j\mu_j - RT^2\frac{d}{dT}\Sigma\nu_j\phi_j \qquad (12.63)$$

Considerando que $\Sigma\nu_j\mu_j$ se anula en el equilibrio y recordando la definición (ecuación 12.54) de la constante de equilibrio, se llega a la *relación* de van't *Hoff*:

$$\frac{dH}{d\tilde{N}} = RT^2\frac{d}{dT}\ln K(T) \qquad (12.64)$$

Al final de la sección 12.1 hicimos referencia a la relación entre el calor de reacción y la dependencia de la composición de equilibrio con respecto a la temperatura. Esta relación se hace explícita para los gases ideales por la relación de van't Hoff. Las determinaciones de la constante de equilibrio a diversas temperaturas permiten el cálculo del calor de reacción sin métodos calorimétricos; la constante de equilibrio se mide por determinación directa de las concentraciones x_j.

Problemas—Sección 12.10

12.10-1. ¿Cuál es el calor de reacción para la disociación de N_2O_4 en $2NO_2$ a 0 °C?

12.10-2. Una sustancia hipotética **A,** sufre una reacción de disociación de la forma

$$3A_1 \rightleftharpoons A_2 + A_3$$

Las tres sustancias, $A_{,}.\ A,$ y $A,.$ son gases ideales. Se observa que a la presión de 1 atm y a la temperatura de 300 K la susiancia **A,** está disociada en un 40 por 100. La elevación de la temperatura en 10 K aumenta el porcentaje de disociación al 41 por 100. ¿Cuál es el calor de reacción?

12.11 Aditividad de las reacciones

Una reacción química puede considerarse a veces como la suma de otras dos reacciones químicas. Como ejemplo, sean las reacciones

$$2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O \tag{12.65}$$

$$2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2 \tag{12.66}$$

Restando algebraicamente estas dos ecuaciones se obtiene

$$2H_2 - 2CO \rightleftharpoons 2H_2O - 2CO_2 \tag{12.67}$$

o, lo que es lo mismo,

$$2[H_2 + CO_2 \rightleftharpoons H_2O + CO] \tag{12.68}$$

Demostraremos ahora que las magnitudes ln $K(T)$ de las diversas reacciones pueden restarse del mismo modo.

Consideremos dos reacciones

$$0 \rightleftharpoons \Sigma \nu_j^{(1)} A_j \tag{12.69}$$

y

$$0 \rightleftharpoons \Sigma \nu_j^{(2)} A_j \tag{12.70}$$

y una tercera reacción obtenida multiplicando la primera por una constante B_1, la segunda por B_2, y sumando:

$$0 \rightleftharpoons \Sigma \nu_j^{(3)} A_j \equiv \Sigma(B_1 \nu_j^{(1)} + B_2 \nu_j^{(2)}) A_j \tag{12.71}$$

Supongamos que la constante de equilibrio de la primera reacción es $K_1(T)$ y que la de la segunda es $K_2(T)$, con lo que, por definición,

$$\ln K_1(\mathrm{T}) = -\Sigma \nu_j^{(1)} \phi_i(T) \tag{12.72}$$

y

$$\ln K_2(T) = -\Sigma \nu_j^{(2)} \phi_j(T) \tag{12.73}$$

La constante de equilibrio para la ***reacción resultante,*** ecuación 12.71, viene definida por una ecuación análoga, de lo cual se sigue que

$$\ln K_3(T) = B_1 \ln K_1(T) + B_2 \ln K_2(T) \tag{12.74}$$

Debido a esta aditividad, una tabla de coeficientes, tal como la tabla 12.1, puede ampliarse a reacciones que sean sumas de las reacciones tabuladas.

Problemas—Sección 12.11

12.11-1. Hállese el calor de reaccion, a 0 °C, para la reaccion

21H e H_2 + 21

12.11-2. De acuerdo con las ecuaciones 12.54 y 12.59, podemos escribir

$$R \ln K(T) = -\frac{\Delta H_0}{T} + AS, + \int_{T_0}^{T} \frac{dT'}{T'^2} \int_{T_0'}^{T'} \sum_k \nu_k c_{Pk}(T'')\, dT''$$

Para la reaccion

$$H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons H_2O$$

se nos da que ***AH,*** = –57 100 cal y ***AS,*** = –3,50 cal/**K**. Para la reaccion

$$CO + \tfrac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons CO_2$$

se nos da que ***AH,*** = –66 800 cal y ***AS,,*** = –4.46 cal/**K**. Los calores específicos de cada uno de los componentes se dan en la tabla D.2. Hállese el grado de reacción correspondiente a la reaccion

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

a la temperatura de 400 K si inicialmente está presente 1 mol de cada una de las sustancias CO y H_2O.

13

Sistemas sólidos: elasticidad

13.1 *Deformación elástica*

La descripción adecuada del estado mecánico de un sólido es más exigente que la de un fluido. Aunque el volumen es el único parámetro mecánico extensivo necesario para la descripción de un sistema fluido, para la de un sólido se requieren diversas variables mecánicas adicionales.

El aspecto esencial que distingue un sólido de un fluido es la relación geométrica definida entre las diversas porciones de materia del sólido. Estas relaciones se describen en términos de las ***componentes de la** deformación **elástica.***

Consideremos un sistema en un estado de referencia y seleccionemos dos puntos del mismo, identificados como P y Q en la figura 13.1. Sea $d\mathbf{r}$ la distancia vectorial (infinitesimal) de P a Q. El punto P se encuentra en la posición $\mathbf{r}$ con relacion a un cierto origen O, y el punto Q se halla en $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$.

Consideremos ahora el sistema en un estado mecánico diferente, en el que existe una nueva relación geométrica entre los puntos O, P y Q. Las nuevas posiciones de P y Q están designadas por P' y Q' en la figura 13.1.

Sea $\mathbf{s}(\mathbf{r})$ (es decir, el vector PP') el desplazamiento vectorial sufrido por el punto P. El desplazamiento del punto Q es $\mathbf{s}(\mathbf{r} + d\mathbf{r})$. Entonces, el vector P'Q', designado por $d\mathbf{r}'$, se obtiene sin más que observar en la figura 13.1 que

$$\mathbf{s}(\mathbf{r}) + d\mathbf{r}' = d\mathbf{r} + \mathbf{s}(\mathbf{r} + d\mathbf{r}) \qquad (13.1)$$

o sea

$$d\mathbf{r}' = d\mathbf{r} + \mathbf{s}(\mathbf{r} + d\mathbf{r}) - \mathbf{s}(\mathbf{r}) \qquad (13.2)$$

Si desarrollamos $\mathbf{s}(\mathbf{r} + d\mathbf{r})$ en serie de Taylor de potencias de $d\mathbf{r}$, tendremos

$$\mathbf{s}(\mathbf{r} + d\mathbf{r}) = \mathbf{s}(\mathbf{r}) + d\mathbf{r} \cdot \nabla\mathbf{s}(\mathbf{r}) + \dots \qquad (13.3)$$

Para deformaciones continuas pequeñas, los términos de orden superior pueden despreciarse. El caso más general de deformaciones finitas, en las que los términos

de orden superior han de tenerse en cuenta, o en las que el desarrollo de la ecuación 13.3 puede incluso no ser posible, ha sido extensamente estudiado en años reciente' Sin embargo, para facilitar las cosas, limitaremos nuestra atención a la teoría clásica de la elasticidad, basada en la suposición de que la función de deformación. $\mathbf{s}(\mathbf{r})$, es matemáticamente continua y de variación lenta, para la cual es suficiente la forma truncada de la ecuación 13.3. Así. tenemos

$$d\mathbf{r}' = d\mathbf{r} + d\mathbf{r} \cdot \nabla\mathbf{s}(\mathbf{r}) \qquad (13.4)$$

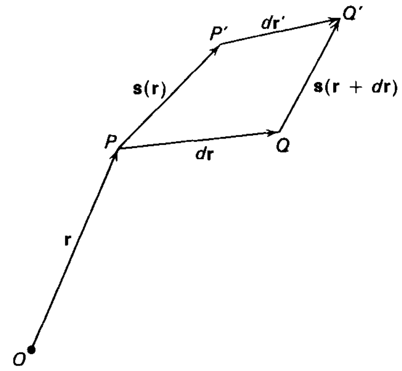


Figura 13.1

Es conveniente escribir esta ecuación en forma tensorial. Desarrollando de acuerdo con la regla de «fila por columna» de la multiplicación de tensores, y comparando con la ecuación 13.4, el lector puede comprobar que

$$d\mathbf{r}' = d\mathbf{r} + d\mathbf{r} \cdot \mathcal{S}(\mathbf{r}) \qquad (13.5)$$

donde $\mathcal{S}(\mathbf{r})$ es el «tensor derivado de $\mathbf{s}(\mathbf{r})$», que en coordenadas cartesianas toma la forma explícita

$$\mathcal{S}(\mathbf{r}) = \begin{bmatrix} \frac{\partial s_x(\mathbf{r})}{\partial x} & \frac{\partial s_y(\mathbf{r})}{\partial x} & \frac{\partial s_z(\mathbf{r})}{\partial x} \\ \frac{\partial s_x(\mathbf{r})}{Y} & \frac{\partial s_y(\mathbf{r})}{ay} & \frac{\partial s_z(\mathbf{r})}{(?Y} \\ \frac{\partial s_x(\mathbf{r})}{\partial z} & \frac{\partial s_y(\mathbf{r})}{\partial z} & \frac{\partial s_z(\mathbf{r})}{\partial z} \end{bmatrix} \qquad (13.6)$$

La ecuación 13.5 da la posición relativa (dr') de dos puntos (P', Q') en cualquier estado del sistema en función de su posición relativa (dr) en el estado de referencia. El tensor $\mathcal{S}$ efectúa esta transformación, y cabe esperar que las componentes de

este tensor sean los parámetros que describan adecuadamente la deformación del solido. Aunque esto es esencialmente cierto, deben indicarse ciertos matices.

En primer lugar, supongamos que el estado final del sistema se obtiene a partir del estado de referencia simplemente por una traslación del sistema, es decir, por un desplazamiento paralelo del sistema en el espacio. Entonces $\mathbf{s}(\mathbf{r})$ es independiente de $\mathbf{r}$, el tensor Y es idénticamente nulo y $d\mathbf{r}'$ es igual a $d\mathbf{r}$. Es lógico que en este caso no intervengan los parámetros termodinámicos, dado que, evidentemente, la traslación física del sistema como un todo no tiene relación alguna con su descripción termodinámica.

Por otra parte, supongamos que el estado final se obtiene a partir del estado de referencia por una rotación rígida en el espacio. Está claro que esta transformación debe ser también totalmente ajena a la descripción termodinámica, puesto quc la misma no altera en realidad las relaciones internas entre los diversos puntos que constituyen el sistema. Sin embargo, $\mathcal{S}(\mathbf{r})$ no se anula en este caso.

Por ejemplo, consideremos que el estado final es el resultado de la rotación infinitesimal de un ángulo $d\phi$ alrededor del eje z. Entonces, si k es el vector unidad en la dirección z, podemos escribir

$$\mathbf{s}(\mathbf{r}) = (\mathbf{k} \times \mathbf{r})\, d\phi \tag{13.7}$$

$$\mathcal{S} = \begin{bmatrix} 0 & d\phi & 0 \\ -d\phi & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \tag{13.8}$$

Ahora bien, puede observarse que el tensor 13.8 es antisimétrico. Es decir, que la componente xy es la opuesta a la componente yx, o, de un modo más general, la componente ij es la opuesta a la componente ji. Se deja para los problemas la demostración de que toda rotación conduce a un tensor antisimétrico Y. E, inversamente, todo tensor antisimétrico Y describe una rotación pura.

Si un tensor Y dado se escribe como suma de un tensor simétrico y otro antisimétrico, la parte antisimétrica describe una rotación rígida, mientras que la parte simétrica describe una verdadera deformación o rcordenación interna. Llegamos así a la conclusión de que únicamente la parte simétrica de Y es pertinente para una descripción termodinámica.

La descomposición de Y en una parte simétrica y otra antisimétrica es única y se obtiene fácilmente. Sea Y' el ((transpuesto))de Y; esto es, $\mathcal{S}^t$ es el tcnsor obtenido por reflexión de $\mathcal{S}$ respecto a su diagonal principal, o intercambiando los componentes ij y ji. Podemos escribir entonces la identidad

$$\mathcal{S} = \tfrac{1}{2}(\mathcal{S} + \mathcal{S}^t) + \tfrac{1}{2}(\mathcal{S} - \mathcal{S}^t) \tag{13.9}$$

El primer paréntesis es evidentemente un tensor simétrico, y el segundo es un tensor antisimétrico. Por tanto, la ecuación 13.9 da explícitamente la descomposición de Y en sus partes simétrica y antisimétrica.

El tensor simétrico $\mathbf{\Sigma}$, definido por

$$\mathbf{\Sigma} = \tfrac{1}{2}(\mathcal{S} + \mathcal{S}^t) \tag{13.10}$$

se denomina *tensor de deformación.* Sus componentes son los parámetros termodinámicamente adecuados a la descripción del estado mecánico de un sistema sólido.

En coordenadas cartesianas, el tensor de deformación tiene la forma explícita

$$\mathbf{\Sigma} = \begin{bmatrix} \Sigma_{xx} & \Sigma_{xy} & \Sigma_{xz} \\ \Sigma_{xy} & \Sigma_{yy} & \Sigma_{yz} \\ \Sigma_{xz} & \Sigma_{yz} & \Sigma_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \dfrac{\partial s_x}{\partial x} & \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{\partial s_x}{\partial y} + \dfrac{\partial s_y}{\partial x}\right) & \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{\partial s_x}{\partial z} + \dfrac{\partial s_z}{\partial x}\right) \\ \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{\partial s_x}{\partial y} + \dfrac{\partial s_y}{\partial x}\right) & \dfrac{\partial s_y}{\partial y} & \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{\partial s_y}{\partial z} + \dfrac{\partial s_z}{\partial y}\right) \\ \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{\partial s_x}{\partial z} + \dfrac{\partial s_z}{\partial x}\right) & \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{\partial s_y}{\partial z} + \dfrac{\partial s_z}{\partial y}\right) & \dfrac{\partial s_z}{\partial z} \end{bmatrix} \tag{13.11}$$

Puede asignarse a cada una de las componentes de este tensor un significado gráfico sencillo. Observemos que, si se desprecia la parte antisimétrica de Y en la ecuación 13.5, dicha ecuación se convierte en

$$dr' = dr + d\mathbf{r} \cdot \mathbf{\Sigma} \tag{13.12}$$

Esta ecuación adquiere su significado preciso al adoptar un sistema de coordenadas que gira con el sistema; en tal sistema de coordenadas, la porción antisimétrica de Y se anula, y es válida la ecuación 13.12. De aquí en adelante, en nuestra discusión adoptaremos implícitamente un sistema de coordenadas que rota localmente.

El significado gráfico de las componentes diagonales de $\mathbf{\Sigma}$ se aclara sin más que adoptar, en la ecuación 13.12, un dr con longitud dl y dirigido a lo largo del eje x:

$$dr = dli \tag{13.13}$$

Entonces, como se muestra en la figura 13.2, el vector dr' es

$$\begin{aligned} dr' &= dli + dli \,.\, \Sigma \\ &= dl(1 + \Sigma_{xx})\mathbf{i} + dl\Sigma_{xy}\mathbf{j} + dl\Sigma_{xz}\mathbf{k} \end{aligned} \tag{13.14}$$

La longitud de dr'es $\sqrt{d\mathbf{r}' \cdot dr'}$, o sea,

$$|d\mathbf{r}'| = dl\sqrt{(1 + \Sigma_{xx})^2 + \Sigma_{xy}^2 + \Sigma_{xz}^2} = dl(1 + \Sigma_{xx}) \tag{13.15}$$

donde se han despreciado los términos de orden superior al primero en el desarrollo de la raíz cuadrada (por ser muy pequeñas las cantidades Σ_{xx}, Σ_{xy} y Σ_{xz}). Así, *la componente tensorial Σ_{xx} es el incremento relativo de longitud del elemento inicialmente paralelo a la dirección* x. De modo análogo, los restantes elementos diago-

nales de $\mathbf{\Sigma}$ miden el alargamiento relativo de los elementos a lo largo de los ejes y y z. Estos elementos se denominan dilataciones lineales.

Los elementos de $\mathbf{\Sigma}$ no pertenecientes a la diagonal se denominan dilataciones angulares. Consideremos los dos elementos dli y dlj a lo largo de los ejes x e y en

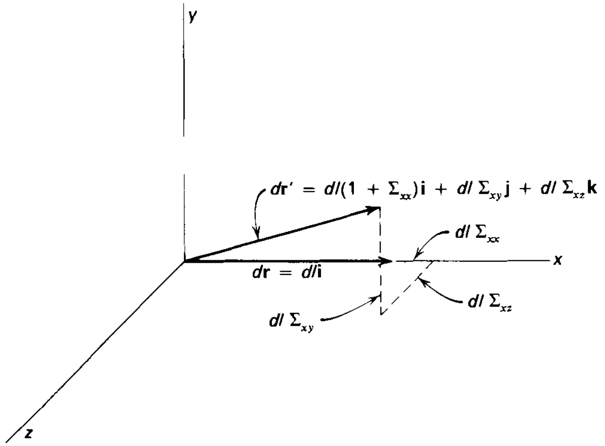


Figura 13.2

el estado de referencia, como se representa en la figura 13.3. En el estado deformado, el elemento $dl\mathbf{i}$ se ha transformado en

$$\text{dli} \rightarrow \text{dli} + \text{dli}\,.\,\mathbf{\Sigma} = dl(1 + \Sigma_{xx})\mathbf{i} + dl\Sigma_{xy}\mathbf{j} + dl\Sigma_{xz}\mathbf{k} \tag{13.16}$$

y el elemento $dl\mathbf{j}$ se ha transformado en

$$\text{dlj} \rightarrow dl\Sigma_{xy}\mathbf{i} + dl(1 + \Sigma_{yy})\mathbf{j} + dl\Sigma_{yz}\mathbf{k} \tag{13.17}$$

El coseno del ángulo Θ_{xy} formado por estos dos elementos es su producto escalar dividido por $(dl)^2$, o sea

$$\cos\Theta_{xy} = \Sigma_{xy}(1 + \Sigma_{xx}) + \Sigma_{xy}(1 + \Sigma_{yy}) + \Sigma_{xz}\Sigma_{yz} \tag{13.18}$$

o, tomando sólo los elementos de primer orden,

$$\cos\Theta_{xy} = 2\Sigma_{xy} \tag{13.19}$$

Ahora bien, O„ está muy próximo a $\pi/2$, por lo que lo expresaremos en función del pequeño ángulo θ_{xy}, definido por

$$\theta_{xy} = \pi/2 - \text{O„} \tag{13.20}$$

Desarrollando en θ_{xy} y despreciando términos superiores,

$$\cos\Theta_{xy} = \cos\left(\frac{\pi}{2} - \theta_{xy}\right) = \text{sen}\,\theta_{xy} \simeq \theta_{xy}$$

de donde

$$\theta_{xy} = 2\Sigma_{xy} \tag{13.21}$$

El elemento Σ_{xy} no perteneciente a la diagonal se identijica, por consiguiente, como la mitad de la disminución del ángulo entre dos elementos dirigidos inicialmente a lo largo de los ejes x e y. Los restantes elementos no pertenecientes a la diagonal, Σ_{xz} y Σ_{yz}, tienen interpretaciones análogas.

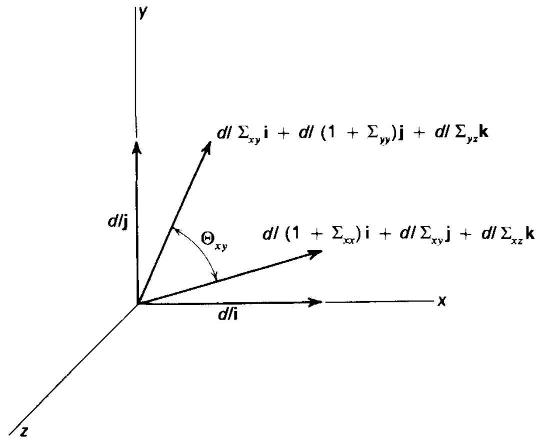


Figura 13.3

Por conveniencia, se suele adoptar la notación siguiente:

$$\Sigma_1 \equiv \Sigma_{xx} \tag{13.22}$$
$$\Sigma_2 \equiv \Sigma_{yy} \tag{13.23}$$
$$\Sigma_3 \equiv \Sigma_{zz} \tag{13.24}$$
$$\Sigma_4 \equiv 2\Sigma_{yz} \tag{13.25}$$
$$\Sigma_5 \equiv 2\Sigma_{xz} \tag{13.26}$$
$$\Sigma_6 \equiv 2\Sigma_{xy} \tag{13.27}$$

Así, Σ_1, Σ_2 y Σ_3 son incrementos relativos de los elementos dirigidos a lo largo de x, y y z, respectivamente. Σ_4, Σ_5 y Σ_6 son disminuciones angulares de los án-

gulos yz, xz y xy, respectivamente. Las seis magnitudes Σ_i se llaman *componentes de deformación. A* causa del factor 2 introducido en las ecuaciones 13.25-13.27, debe tenerse cuidado en distinguir las componentes de deformación de las componentes del tensor de deformación.

Las componentes de deformación proporcionan una descripción completa de la configuración interna de un sistema sólido. Sin embargo, el formalismo termodinámico requiere que los parámetros básicos sean extensivos, y evidentemente las componentes de deformación no lo son. Esta dificultad se remedia fácilmente multiplicando cada componente de deformación por el volumen constante V_0 del sistema en el estado de referencia. Entonces, las seis magnitudes $V_0\Sigma_i$ son parámetros extensivos del sistema sólido.

La termodinamica de los sistemas sólidos es completamente análoga a la de los sistemas fluidos. sin más que reemplazar el volumen V por las seis magnitudes $V_0\Sigma_i$.

En el caso general, las componentes de deformación son funciones de la posición, y varían de un punto a otro en el interior del sólido. Para nuestros fines termodinámicos, nos interesan solamente los sistemas homogéneos, para los cuales las componentes de deformación son independientes de la posición. De aquí en adelante supondremos la homogeneidad sin más comentarios.

Para apreciar la relación entre los sistemas elásticos y los fluidos, es interesante calcular el volumen de un sistema sometido a deformación. Esto se hace muy fácilmente considerando un cubo de aristas $dl\mathbf{i}$, dlj y dlk en el estado de referencia. Este cubo se deforma convirtiéndose en un paralelepípedo con aristas tales como las que se muestran en la figura 13.3. Se deja para un problema la demostración de que el volumen de este paralelepípedo es, en aproximación de primer orden de las componentes de deformación,

$$\text{volumen del paralelepípedo} = (dl)^3(1 + \Sigma_1 + \Sigma_2 + \Sigma_3) \qquad (13.28)$$

Así, la magnitud $(C, + \Sigma_2 + \Sigma_3)$ es el incremento relativo de cualquier elemento de volumen del sistema; se llama *dilatación volúmica*. El volumen real de la muestra deformada es

$$V = V_0 + V_0\Sigma_1 + V_0\Sigma_2 + V_0\Sigma_3 \qquad (13.29)$$

Así, pues, el volumen está relacionado de un modo sencillo con las componentes de deformación, y la ecuación 13.29 establece una relación entre la termodinámica de los sólidos deformados y la termodinámica de los fluidos.

13.2 Ecuación fundamental

La ecuación fundamental de un sistema homogéneamente deformado es

$$S = S(U, V_0\Sigma_1, V_0\Sigma_2, V_0\Sigma_3, V_0\Sigma_4, V_0\Sigma_5, V_0\Sigma_6, N_1, N_2, \ldots) \qquad (13.30)$$

o bien, en la representación energética,

$$U = U(S, V_0\Sigma_1, V_0\Sigma_2, V_0\Sigma_3, V_0\Sigma_4, V_0\Sigma_5, V_0\Sigma_6, N_1, N_2, \ldots) \qquad (13.31)$$

Los parámetros intensivos asociados con las magnitudes $V_0\Sigma_i$ se conocen como *componentes de esfuerzo* y se definen por

$$T_i \equiv \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial U}{\partial \Sigma_i}\right)_{S,\{\Sigma\}} \qquad (13.32)$$

donde el subíndice $\{\Sigma\}$ denota la constancia de todos los términos Σ_j distintos de Σ_i, y donde, para simplificar, se han suprimido los subíndices que indican la constancia de todos los números de moles.

La diferencial de la energía es

$$\begin{aligned} dU = T\,dS &+ T_1 d(V_0\Sigma_1) + T_2 d(V_0\Sigma_2) + T_3 d(V_0\Sigma_3) + T_4 d(V_0\Sigma_4) \\ &+ T_5 d(V_0\Sigma_5) + T_6 d(V_0\Sigma_6) + \mu_1\,dN_1 + \mu_2\,dN_2 + \cdots \end{aligned} \qquad (13.33)$$

Antes de investigar acerca de las relaciones de Maxwell y otras consecuencias del formalismo termodinámico, vamos a desarrollar, en la sección siguiente, el significado gráfico de las componentes de esfuerzo.

13.3 Componentes de esfuerzo

Entre las diversas porciones de materia que forman parte de un sistema deformado se originan fuerzas mutuas. Estas fuerzas internas están asociadas con las deformaciones, del mismo modo que la presión está asociada con el volumen en un sistema fluido. Vamos a desarrollar una descripción matemática de estas fuerzas internas, y luego demostraremos su relación con las componentes de esfuerzo.

Consideremos un pequeño tetraedro localizado arbitrariamente dentro del volumen del sistema. como el que se muestra en la figura 13.4. Se supone que tres caras de este tetraedro coinciden con los planos de coordenadas. El área de la cara situada en el plano yz se designa por dA_x, y análogamente para dA_y y dA_z. La cuarta cara tiene su normal en una dirección arbitraria, caracterizada por el vector unidad v. Tomaremos v como la normal dirigida hacia dentro, por lo que $-\mathbf{v}$ es la normal dirigida hacia fuera (Fig. 13.4). El área de esta cara se designa por dA_v.

El resto del sistema, que queda fuera del pequeño tetraedro, ejerce ciertas fuerzas sobre el subsistema tetraedrico. Supondremos que estas fuerzas son de dos clases: fuerzas de corto alcance, que actúan sobre las superficies del tetraedro, y fuerzas de largo alcance, que actúan directamente sobre el cuerpo del tetraedro.

Sea $\mathbf{T}_x$ la fuerza por unidad de superficie ejercida sobre la cara perpendicular al eje x del tetraedro. de tal modo que la fuerza real es $\mathbf{T}_x\, dA_x$. Análogamente, las fuerzas ejercidas sobre las otras caras del tetraedro son $\mathbf{T}_y\, dA_y$, $\mathbf{T}_z\, dA_z$ y $\mathbf{T}_v\, dA_v$.

La fuerza por unidad de superficie que actúa sobre la cara perpendicular a x, $\mathbf{T}_x$, tiene componentes T_{xx}, T_{xy} y T_{xz}. Las componentes T_{xx}, T_{yy}, y T_{zz} son fuerzas normales por unidad de superficie, en tanto que T_{xy}, T_{xz}, T_{yx}, T_{yz}, T_{zx} y T_{zy} son fuerzas tangenciales por unidad de superficie.

Las tres componentes de $\mathbf{T}_v$ son T_{vx}, T_{vy} y T_{vz}, pero éstas no son simples fuerzas normales ni tangenciales por unidad de superficie.

Existe una relación entre todas estas componentes, de forma que $\mathbf{T}_v$ puede calcularse si se conocen $\mathbf{T}_x$, $\mathbf{T}_y$ y $\mathbf{T}_z$. Para hallar esta relación, escribiremos la condición del equilibrio mecánico: que la suma de todas las fuerzas que actúan sobre el sistema sea igual a cero:

$$\mathbf{T}_x\, dA_x + \mathbf{T}_y\, dA_y + \mathbf{T}_z\, dA_z + \mathbf{T}_v\, dA_v = 0 \qquad (13.34)$$

Al escribir esta ecuación hemos tenido en cuenta solamente las fuerzas de corto alcance que actúan sobre las caras del tetraedro. Las fuerzas de largo alcance, que actúan directamente sobre el volumen, se desprecian porque para un tetraedro suficientemente pequeño la relación de volumen a superficie llega a hacerse despreciable.

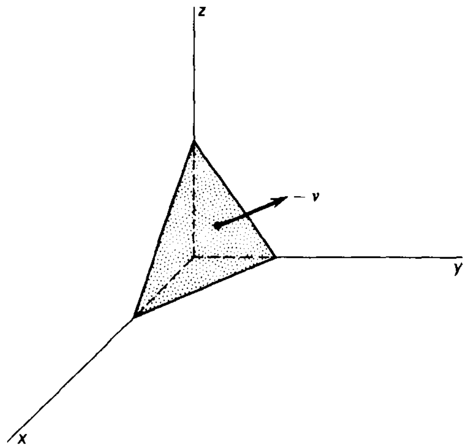


Figura 13.4

En la figura 13.4 puede apreciarse que dA_x es la proyección de dA_v sobre el plano yz, de donde

$$dA_x = (-v_x)\, dA, \qquad (13.35)$$

siendo v_x la componente x del vector unidad v, y análogamente para dA_y y dA_z. Así,

$$[-\mathbf{T}_x v_x - \mathbf{T}_y v_y - \mathbf{T}_z v_z + \mathbf{T}_v]\, dA_v = 0 \qquad (13.36)$$

o sea

$$\mathbf{T}_v = \mathbf{T}_x v_x + \mathbf{T}_y v_y + \mathbf{T}_z v_z \qquad (13.37)$$

Escribiendo las tres ecuaciones escalares para las componentes de esta ecuación, y por comparación con los resultados de la regla de filas por columnas de la multi-

plicación de matrices, el lector comprobará que esta ecuación se puede escribir en la forma

$$\mathbf{T}_v = \boldsymbol{v} \cdot \mathcal{T} \qquad (13.38)$$

en la que $\boldsymbol{v}$ es un vector fila y $\mathcal{T}$ es el tensor de componentes T_{xx}, T_{xy}, T_{xz}, etc.

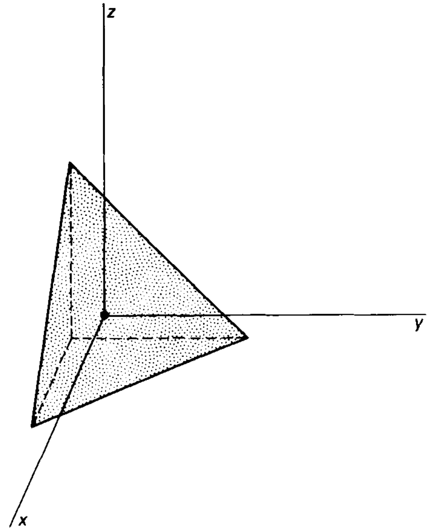


Figura 13.5

La magnitud T_{xy} es la componente y de la fuerza $\mathbf{T}_x$ que actua sobre la superficie unidad normal a x. La cantidad T_{yx} es la componente x de la fuerza $\mathbf{T}_y$ que actua sobre la superficie unidad normal a y. Demostraremos ahora que estas cantidades son iguales, por lo que el tensor $\mathcal{T}$ es simétrico.

Para demostrar esta propiedad de simetría, es conveniente seleccionar un tetraedro especialmente simétrico, con $(-\boldsymbol{v})$ a lo largo de la dirección diagonal del cuerpo $[1/\sqrt{3},\ 1/\sqrt{3},\ 1/\sqrt{3}]$. Entonces $dA_x = dA_y = dA_z$. Elegiremos el punto situado en el centro de la cara normal a $\boldsymbol{v}$ como origen de coordenadas, tal como se muestra en la figura 13.5. Calculemos los momentos de todas las fuerzas respecto a este punto. Como el tetraedro se encuentra en equilibrio de rotación, la suma de los momentos tiene que anularse. Para los términos de primer orden. todas las fuerzas actúan en los centros de las caras respectivas. Por la simetria de la figura. todos los brazos de los momentos son iguales y pueden suprimirse de las ecuaciones. La suma de los momentos alrededor del eje z requiere que

$$T_{xy} + T_{yx} = 0 \qquad (13.39)$$

Análogamente, la suma de los momentos alrededor del eje x requiere que

$$T_{zy} - T_{yz} = 0 \qquad (13.40)$$

y, alrededor del eje y,

$$-T_{zx} + T_{xz} = 0 \qquad (13.41)$$

Así, el requisito del equilibrio de rotación implica la simetría del tensor $\mathscr{T}$.

Vamos a considerar ahora el trabajo realizado como consecuencia de un cambio pequeño de configuración. Volvamos al tetraedro simétrico, con el origen situado en el centro de la cara normal a v, como se muestra en la figura 13.5. Sea dl la longitud de cada una de las aristas paralelas a los ejes de coordenadas, con lo que el volumen del tetraedro es $\frac{1}{6}(dl)^3$. El centro de la cara normal a x se encuentra en el punto $[-(dl/3), 0, 0]$. Esta cara se desplaza a la posición dada por la ecuación 13.14. O bien, si Σ_{xx} se modifica en una cantidad $d\Sigma_{xx}$, etc.. el desplazamiento de la cara es

$$\tfrac{1}{3}dl(d\Sigma_{xx}\mathbf{i} + d\Sigma_{xy}\mathbf{j} + d\Sigma_{xz}\mathbf{k}) = \tfrac{1}{3}dl(d\Sigma_1\mathbf{i} + \tfrac{1}{2}d\Sigma_6\mathbf{j} + \tfrac{1}{2}d\Sigma_5\mathbf{k}) \qquad (13.42)$$

Hemos visto ya que la fuerza que actúa sobre la cara es

$$\tfrac{1}{2}(dl)^2(T_{xx}\mathbf{i} + T_{xy}\mathbf{j} + T_{xz}\mathbf{k}) \qquad (13.43)$$

por lo que el trabajo realizado es

$$d(\text{trabajo}) = \tfrac{1}{6}(dl)^3(T_{xx}\,d\Sigma_1 + \tfrac{1}{2}T_{xy}\,d\Sigma_6 + \tfrac{1}{2}T_{xz}\,d\Sigma_5) \qquad (13.44)$$

El trabajo realizado sobre la totalidad de las tres caras del tetraedro (los desplazamientos se toman con relación al origen, por lo que no se realiza trabajo alguno sobre la cara normal a $\boldsymbol{v}$) es entonces

$$d(\text{trabajo}) = V_0(T_{xx}\,d\Sigma_1 + T_{yy}\,d\Sigma_2 + T_{zz}\,d\Sigma_3 + T_{yz}\,d\Sigma_4 + T_{xz}\,d\Sigma_5 + T_{xy}\,d\Sigma_6) \qquad (13.45)$$

La comparación de esta ecuación con la 13.33 identifica las componentes de esfuerzo con las componentes de la fuerza por unidad de área. En particular,

$$T_1 = T_{xx} \qquad (13.46)$$

$$T_2 = T_{yy} \qquad (13.47)$$

$$T_3 = T_{zz} \qquad (13.48)$$

$$T_4 = T_{yz} \qquad (13.49)$$

$$T_5 = T_{xz} \qquad (13.50)$$

$$T_6 = T_{xy} \qquad (13.51)$$

Con esta interpretación gráfica de los parámetros intensivos como componentes de la fuerza por unidad de área, volvamos al formalismo termodinámico.

13.4 Relaciones de Maxwell

Recordemos que la ecuación fundamental de un sistema elástico es

$$U = U(S, V_0\Sigma_1, \ldots, V_0\Sigma_6, N_1, N_2, \ldots) \qquad (13.52)$$

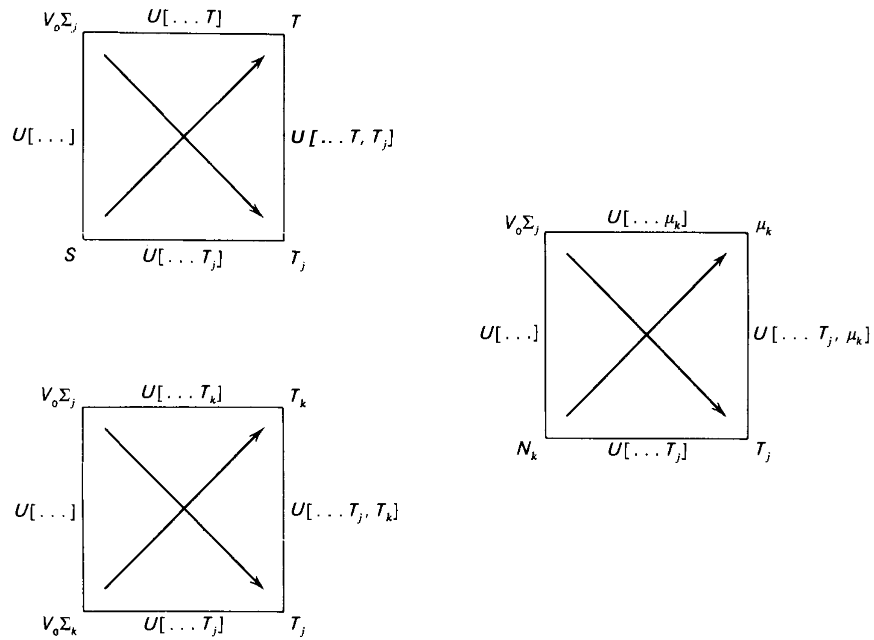


Fig. 13.6 Diagramas mnemotécnicos para sistemas elásticos.

y la diferencial de energía es

$$dU = T\,dS + V_0T_1\,d\Sigma_1 + \ldots + V_0T_6\,d\Sigma_6 + \mu_1\,dN_1 + \mu_2\,dN_2 + \ldots \qquad (13.53)$$

Las ecuaciones de estado son

$$T = T(S, V_0\Sigma_1, \ldots, V_0\Sigma_6, N,, N,, \ldots) \qquad (13.54)$$

$$T_i = T_i(S, V_0\Sigma_1, \ldots, V_0\Sigma_6, N,, N,, \ldots) \qquad (13.55)$$

$$\mu_j = \mu_j(S, V_0\Sigma_1, \ldots, V_0\Sigma_6, N_1, N_2, \ldots) \qquad (13.56)$$

Como U es una función homogénea de primer orden de los parametros extensivos, la relación de Euler implica que

$$U = TS + T_1V_0\Sigma_1 + \cdots + T_6V_0\Sigma_6 + \mu_1N_1 + \mu_2N_2 + \cdots \qquad (13.57)$$

La relación de Gibbs-Duhem, que implica una relación entre los parámetros extensivos, se deduce de una comparación de la ecuación 13.53 con la diferencial de la ecuación 13.57:

$$S\,dT + V_0\Sigma_1\,dT_1 + \cdots + V_0\Sigma_6\,dT_6 + N_1\,d\mu_1 + \cdots = 0 \qquad (13.58)$$

Pueden definirse diversas transformadas de Legendre de U. Una transformada típica, elegida arbitrariamente, es

$$U[T, T_2, T_5] \equiv U - TS - T_2V_0\Sigma_2 - T_5V_0\Sigma_5 \qquad (13.59)$$

Las variables naturales de esta función son T, $V_0\Sigma_1$, T_2, $V_0\Sigma_3$, $V_0\Sigma_4$, T_5, $V_0\Sigma_6$, N,, N,, ... Evidentemente, se puede definir un número enorme de tales transformadas, y cada una de ellas puede ser una función útil en alguna situación particular.

Las relaciones de Maxwell se deducen de la igualdad de las derivadas parciales mixtas de U y de sus diversas transformadas de Legendre. Estas relaciones pueden leerse en los diagramas mnemotécnicos de la figura 13.6. En dichos diagramas. $U[\ldots]$ indica una cierta transformada de Legendre de U, y $U[\ldots\ T_j]$ es $U[\ldots] - T_jV_0\Sigma_j$. Se supone que U[. . .] no se ha transformado ya con respecto a T_j.

El primer diagrama mnemotécnico de la figura 13.6 da la interacción entre deformación y entropía, o entre esfuerzo y temperatura. Permite obtener las relaciones

$$\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial T}{\partial \Sigma_j}\right)_S = \left(\frac{\partial T_j}{\partial S}\right)_{\Sigma_j} \qquad (13.60)$$

$$V_0\left(\frac{\partial \Sigma_j}{\partial T}\right)_{T_j} = \left(\frac{\partial T_j}{}\right) \qquad (13.61)$$

$$V_0\left(\frac{\partial \Sigma_j}{\partial S}\right)_{T_j} = -\left(\frac{\partial T}{\partial T_j}\right)_S \qquad (13.62)$$

y

$$\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial S}{\partial \Sigma_j}\right)_T = -\left(\frac{\partial T_j}{\partial T}\right)_{\Sigma_j} \qquad (13.63)$$

En estas derivadas, las variables que se mantienen constantes son aquéllas que se indican explícitamente como subíndices más todas las restantes variables naturales de $U[\ldots]$.

El segundo diagrama de la figura 13.6 muestra la interacción entre deformaciones y números de moles, o entre esfuerzos y potenciales electroquímicos. Permite

obtener relaciones similares a las ecuaciones 13.60-13.63, con T reemplazada por μ_k y S reemplazada por N,. Estas relaciones son útiles en el análisis del efecto de las deformaciones elásticas sobre la difusión en los sistemas sólidos.

El tercer diagrama de la figura 13.6 da la interacción entre dos componentes de deformación o entre dos componentes de esfuerzo. Una de las cuatro relaciones obtenidas a partir de este diagrama es

$$\left(\frac{\partial T_k}{\partial \Sigma_j}\right)_{\Sigma_k} = \left(\frac{\partial T_j}{\partial \Sigma_k}\right)_{\Sigma_j} \qquad (13.64)$$

y, según sea la elección de U[. . .], esta relación puede corresponder a S constante o a T constante.

La importancia de esta igualdad se hará evidente en la próxima sección.

A continuación definiremos las magnitudes análogas de κ_T, a, c_v y c_P.

13.5 Coeficientes elásticos

Los *coeficientes de rigidez elástica isotérmica* se definen por

$$c_{ij} = \left(\frac{\partial T_i}{\partial \Sigma_j}\right)_{T,\{\Sigma\}} \qquad (13.65)$$

donde nuevamente el subíndice $\{\Sigma\}$ denota la constancia de todos los términos Σ_k diferentes de Σ_j, y donde debe entenderse implícitamente que los números de moles son constantes. Estos coeficientes son análogos al módulo volumétrico isotérmico $-V(\partial P/\partial V)_T$ de un sistema fluido.

De acuerdo con la relación de Maxwell (13.64), sabemos que c_{ij} es simétrico en sus índices:

$$c_{ij} = c_{ji} \qquad (13.66)$$

Puesto que tanto i como **j** pueden tomar seis valores, existen nominalmente treinta y seis coeficientes de rigidez, pero las relaciones de simetría (13.66) reducen el número de coeficientes independientes a veintiuno.

Los *coeficientes de deformabilidad elástica isotérmica* se definen por

$$\kappa_{ji} = \left(\frac{\partial \Sigma_j}{\partial T_i}\right)_{T,\{T\}} \qquad (13.67)$$

El subíndice $\{T\}$ denota ahora la constancia de todos los T_j diferentes de T_i. La correspondiente relación de Maxwell tomada de la figura 13.6 da

$$\text{ti}_{ji} = \kappa_{ij} \qquad (13.68)$$

y de nuevo existen veintiún coeficientes de deformabilidad independientes.

Los coeficientes de deformabilidad elástica isotérmicos son análogos a la compresibilidad isotérmica κ_T para un sistema fluido.

El módulo volumétrico y la compresibilidad isotérmica de un sistema fluido son simplemente magnitudes recíprocas entre si. Análogamente, la matriz 6 x 6 de los coeficientes de rigidez y la matriz 6 x 6 de los coeficientes de deformabilidad son recíprocas. Esto es, la multiplicación de estas dos matrices conforme a la regla de filas por columnas da la matriz unidad en la que los elementos de la diagonal principal son la unidad y todos los demás son ceros.

Una expresión algebraica simple de la relación entre los coeficientes de rigidez y de deformabilidad, que no hace referencia alguna a la teoría de matrices, se obtiene como sigue. Consideremos la componente de esfuerzo como función de la temperatura, las deformaciones y los números de moles; la ecuación mencionada se obtiene por eliminación de S entre dos ecuaciones de estado, (13.54) y (13.55):

$$T_i = T_i(T, V_0\Sigma_1, \dots, V_0\Sigma_6, N_1, N_2, \dots) \qquad (13.69)$$

La diferencial de esta ecuación a temperatura y números de moles constantes es

$$dT_i = \sum_{k=1}^{6} c_{ik}\, d\Sigma_k \quad (T, N_1, N_2, \dots \text{ constantes}) \qquad (13.70)$$

Las ecuaciones inversas son, por definición de los coeficientes de deformabilidad isotérmicos,

$$d\Sigma_k = \sum_{i=1}^{6} \kappa_{ki}\, dT_i \quad (T, N_1, N_2, \dots \text{ constantes}) \qquad (13.71)$$

Por tanto, basta con obtener los $d\Sigma_k$ del sistema de ecuaciones lineales simultáneas (13.70) y comparar con la ecuación 13.71 para obtener la relación entre los coeficientes c_{ik} y κ_{ki}. Un resultado clásico del álgebra de ecuaciones lineales expresa que

$$\kappa_{ki} = \frac{\text{cofactor de } c_{ik}}{\text{determinante de los coeficientes } c} \qquad (13.72)$$

Aquí, el cofactor y el determinante se refieren a la matriz 6 x 6 de los coeficientes de rigidez.

Los criterios de estabilidad termodinámica, estudiados en el capítulo 7, exigen claramente que el determinante de los coeficientes elásticos sea positivo y distinto de cero. Haremos una investigación más detallada de esta condición al final de la sección 13.6.

13.6 Consecuencias de la simetría física: sistemas cúbicos e isótropos

Aunque en general existen veintiún coeficientes elásticos independientes, cualquier posible simetría física del sistema reduce ulteriormente este número. Por

ejemplo. consideremos un sistema con simetría cúbica; los haluros alcalinos (ClNa, BrK, etc.), muchos óxidos sencillos (MnO, Fe_3O_4, etc.), varios metales (Cu, Al, Pb, Fe, etc.), y un gran número de sustancias comunes cristalizan en el sistema cúbico. Para dicho sistema, cualquier permutación cíclica $x \to y \to z \to x$ deja el sistema invariante. El sistema es también invariante a las reflexiones en los planos de coordenadas o a las transformaciones $x \to -x$, $y \to -y$, $z \to -z$. Por último, el sistema es invariante al intercambio de dos coordenadas, tal como $x \rightleftharpoons y$, $x \rightleftharpoons z$ o $y \rightleftharpoons z$. Estas transformaciones describen por completo la simetría de un sistema cúbico y nos permiten encontrar todas las relaciones entre los coeficientes de rigidez en el sistema cúbico.

La consecuencia más evidente de la simetría cúbica es

$$c_{11} \equiv \frac{\partial T_{xx}}{\partial \Sigma_{xx}} = \frac{\partial T_{yy}}{\partial \Sigma_{yy}} = c_{22} \qquad (13.73)$$

que resulta de la transformación $x \to y \to z \to x$. Análogamente.

$$c_{11} = c_{22} = c_{33} \qquad (13.74)$$

Consideremos ahora el coeficiente c_{61} y hagamos la transformación $y \to -y$:

$$c_{61} \equiv \frac{\partial T_{xy}}{\partial \Sigma_{xx}} = \frac{\partial T_{x-y}}{\partial T_{xx}} = -\frac{\partial T_{xy}}{\partial \Sigma_{xx}} = -c_{61} \qquad (13.75)$$

En esta ecuación hemos tenido en cuenta que T_{x-y} es la componente de T, en la dirección $-y$, la cual es, evidentemente, $-T_{xy}$. La ecuación 13.75 implica que

$$c_{61} = 0 \qquad (13.76)$$

Por transformaciones similares se encuentra que la matriz 6 x 6 de los coeficientes de rigidez elástica se reduce a una matriz con sólo tres componentes independientes. La matriz de rigidez para un sistema cúbico es

$$\begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{bmatrix} \qquad (13.77)$$

En la tabla 13.1 se dan los valores de c_{11}, c_{12} y c_{44} para varias sustancias cúbicas.

Aunque la simetría cúbica es la forma más alta de simetría que puede presentar cualquier sólido cristalino, un sólido amorfo no cristalino puede ser totalmente isótropo.

Un sistema isótropo es invariante a toda transformación rotacional del sistema de coordenadas. Se deja para un problema la demostración de que la matriz de rigidez tiene entonces únicamente dos parámetros independientes. Estos parámetros se toman convencionalmente como las *constantes de Lamé*, λ_L y μ_L, en función de las cuales la matriz de rigidez es

$$\begin{bmatrix} 2\mu_L + \lambda_L & \lambda_L & \lambda_L & 0 & 0 & 0 \\ \lambda_L & 2\mu_L + \lambda_L & \lambda_L & 0 & 0 & 0 \\ \lambda_L & \lambda_L & 2\mu_L + \lambda_L & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu_L & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu_L & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu_L \end{bmatrix} \tag{13.78}$$

Tabla 13.1 Coeficientes de rigidez elástica isotérmica de cristales cúbicos. (A temperatura ambiente, a no ser que se indique otra cosa.) Coeficiente de rigidez en unidades de 10^{12} dinas/cm^2

Cristal	c_{11}	c_{12}	c_{44}
Na (210 K)	0,055	0,042	0,049
K	0,046	0,037	0,026
Fe	2,37	1,41	1,16
Ni (desmagnetizado)	2,50	1,60	1,185
W	5,01	1,98	1,15
Cu	1,684	1,214	0,754
Cu (10 K)	1,762	1,249	0,818
Diamante	9,2	3,9	4,3
Si	1,66	0,64	0,79
Ge	1,29	0,48	0,67
Al	1,08	0,62	0,28
Pb	0,48	0,41	0,14
FLi	1,19	0,54	0,53
ClNa	0,486	0,127	0,128
ClK	0,40	0,062	0,062
BrNa	0,33	0,13	0,13
BrK	0,35	0,058	0,050
IK	0,27	0,043	0,042
ClAg	0,60	0,36	0,062
BrAg	0,56	0,33	0,073

Tomado de *Introduction to Solid State Physics*, por C. Kittel, 2.ª edición, John Wiley and Sons, Nueva York. 1956.

Por inversión de esta matriz, la matriz de deformabilidad puede escribirse en la forma

$$\begin{Bmatrix} \frac{1}{E_Y} & -\frac{\sigma_Y}{E_Y} & -\frac{\sigma_Y}{E_Y} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\sigma_Y}{E_Y} & \frac{1}{E_Y} & -\frac{\sigma_Y}{E_Y} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\sigma_Y}{E_Y} & -\frac{\sigma_Y}{E_Y} & \frac{1}{E_Y} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2\frac{1+\sigma_Y}{E_Y} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2\frac{1+\sigma_Y}{E_Y} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2\frac{1+\sigma_Y}{E_Y} \end{Bmatrix} \tag{13.79}$$

Las magnitudes E_Y y, σ_Y se conocen como *módulo de Young y coeficiente de Poisson*, respectivamente; invirtiendo la matriz 13.78 y comparando con la 13.79 se demuestra que

$$E_Y = \frac{\mu_L(3\lambda_L + 2\mu_L)}{\lambda_L + \mu_L} \tag{13.80}$$

y

$$\sigma_Y = \frac{\lambda_L}{2(\lambda_L + \mu_L)} \tag{13.81}$$

Inversamente,

$$\lambda_L = \frac{\sigma_Y E_Y}{(1 + \sigma_Y)(1 - 2\sigma_Y)} \tag{13.82}$$

$$\mu_L = \frac{E_Y}{2(1 + \sigma_Y)} \tag{13.83}$$

El significado gráfico del módulo de Young y del coeficiente de Poisson se sigue directamente de la ecuación 13.71 y de la matriz 13.79. Consideremos que se aplica un incremento de esfuerzo dT_1 a lo largo del eje x y que todos los restantes esfuerzos se anulan. Entonces, en un sistema isótropo, los incrementos de deformación resultantes son

$$d\Sigma_1 = \frac{1}{E_Y}\, dT_1 \tag{13.84}$$

$$d\Sigma_2 = d\Sigma^3 = -\frac{\sigma_Y}{E_Y}\, dT_1 \tag{13.85}$$

y

$$d\Sigma_4 = d\Sigma_5 = d\Sigma_6 = 0 \qquad (13.86)$$

Así, $1/E_Y$ es el alargamiento relativo por unidad de esfuerzo, paralelo a dicho esfuerzo, y o, es la relación de la contracción lateral al alargamiento longitudinal (esto es, o, $= -d\Sigma_2/d\Sigma_1$).

Los criterios de estabilidad exigen que todos los menores principales del determinante de los coeficientes elásticos sean positivos (ecuación G.30). Para los sistemas cúbicos se obtienen así las condiciones de estabilidad:

$$c_{11} > 0 \qquad (13.87)$$

$$c_{44} > 0 \qquad (13.88)$$

$$c_{11}^2 > c_{12}^2 \qquad (13.89)$$

$$c_{11} + 2c_{12} > 0 \qquad (13.90)$$

Problemas—Sección 13.6

13.6-1. Demuéstrese que la matriz de rigidez de un sistema cúbico tiene la forma dada en la ecuación 13.77.

13.6-2. Invirtiendo la matriz de rigidez de un sistema cúbico, demuéstrese que la matriz de deformabilidad tiene una forma similar y que

$$\kappa_{11} = \frac{c_{11} + c_{12}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}$$

$$\kappa_{12} = -\frac{c_{12}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}$$

$$\kappa_{44} = \frac{1}{c_{44}}$$

13.6-3. Demuéstrese que, para un sistema cúbico,

$$c_{11} = \frac{\kappa_{11} + \kappa_{12}}{(\kappa_{11} - \kappa_{12})(\kappa_{11} + 2\kappa_{12})}$$

$$c_{12} = -\frac{\kappa_{12}}{(\kappa_{11} - \kappa_{12})(\kappa_{11} + 2\kappa_{12})}$$

$$c_{44} = \frac{1}{\kappa_{44}}$$

13.6-4. Demuéstrese que la compresibilidad isotérmica

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

de un cristal cúbico es

$$\kappa_T = \frac{3}{c_{11} + 2c_{12}}$$

13.6-5. Exprésese la compresibilidad isotérmica κ_T de un sólido isótropo en función del módulo de Young y del coeficiente de Poisson.

13.6-6. Aplicando la ecuación G.30 al determinante 13.77, dedúzcanse las ecuaciones 13.87-13.90.

13.6-7. ¿Qué restricciones imponen los criterios de estabilidad a las constantes de Lamé? ¿Qué restricciones imponen al módulo de Young y al coeficiente de Poisson?

13.7 Coeficientes de deformación y esfuerzo térmicos

Los análogos al coeficiente de dilatación α son los seis *coeficientes de deformación térmica*, definidos por

$$\alpha_i \equiv \left(\frac{\partial \Sigma_i}{\partial T}\right)_{\{T\}} \qquad (13.91)$$

De modo similar, los análogos a la magnitud $(\partial P/\partial T)_V$ son los *seis coeficientes de esfuerzo térmico:*

$$\beta_i \equiv \left(\frac{\partial T_i}{\partial T}\right)_{\{\Sigma\}} \qquad (13.92)$$

Para un sistema fluido simple, tenemos

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \bigg/ \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{\alpha}{\kappa_T} \qquad (13.93)$$

$$\alpha = \kappa_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \qquad (13.94)$$

Esto sugiere una relación similar entre los valores α_i, κ_i, y β_i. Consideremos la relación

$$\Sigma_i = \Sigma_i(T, T_1, \ldots, T_6, N_1, N_2, \ldots) \qquad (13.95)$$

obtenida eliminando S y cinco de las componentes de deformación de las siete ecuaciones de estado 13.54 y 13.55. La primera diferencial de la ecuación 13.95, para números de moles constantes, es

$$d\Sigma_i = \left(\frac{\partial \Sigma_i}{\partial T}\right)_{\{T\}} dT + \sum_j \left(\frac{\partial \Sigma_i}{\partial T_i}\right)_{T,\{T\}} dT_j = \alpha_i\, dT + \sum_j \kappa_{ij}\, dT_i \qquad (13.96)$$

Dividiendo por dT, a deformaciones constantes. se obtiene

$$\alpha_i = -\sum_i \kappa_{ij}\beta_j \tag{13.97}$$

que es completamente análoga a la ecuación 13.92.

Se deja para el lector la demostración de que también

$$\beta_j = -\sum_i c_{ji}\alpha_i \tag{13.98}$$

El comportamiento a baja temperatura de los coeficientes de deformación y esfuerzo térmicos está determinado por el postulado de Nernst. La entropia tiene que anularse a temperatura cero, para todos los estados de esfuerzo, de forma que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T_k}\right)_{T,\{T\}} \to 0 \qquad \text{cuando} \qquad T \to 0 \tag{13.99}$$

o bien, por la relación de Maxwell apropiada (Fig. 13.6),

$$\alpha_k = \left(\frac{\partial \Sigma_k}{\partial T}\right)_{\{T\}} \to 0 \qquad \text{cuando} \qquad T \to 0 \tag{13.100}$$

Análogamente,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \Sigma_k}\right)_{T,\{\Sigma\}} \to 0 \qquad \text{cuando} \qquad T \to 0 \tag{13.101}$$

de donde

$$\beta_k = \left(\frac{\partial T_k}{\partial T}\right)_{\{\Sigma\}} \to 0 \qquad \text{cuando} \qquad T \to 0 \tag{13.102}$$

Este tipo de razonamiento puede aplicarse por extensión a los coeficientes elásticos. Puesto que S tiene que anularse para todos los valores Σ a $T = 0$, tendremos

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial \Sigma_j\, \partial \Sigma_k}\right)_{T,\{\Sigma\}} \to 0 \qquad \text{cuando} \qquad T \to 0 \tag{13.103}$$

de donde

$$\frac{\partial}{\partial \Sigma_j}\left(\frac{\partial T_k}{\partial T}\right)_{\{\Sigma\}} = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial T_k}{\partial \Sigma_j}\right)_{P,\{\Sigma\}} \to 0 \qquad \text{cuando} \qquad T \to 0 \tag{13.104}$$

$$\frac{\partial c_{kj}}{\partial T} \to 0 \qquad \text{cuando} \qquad T \to 0 \tag{13.105}$$

Por consiguiente, los coeficientes elásticos se aproximan a valores constantes, con una pendiente que tiende a cero en la representación gráfica de c_{kj} en función de T.

Problemas—Sección 13.7

13.7-1. Estúdiese el comportamiento de los coeficientes de deformabilidad cerca de la temperatura cero.

13.8 Calores específicos

El *calor especifico* a *deformación constante* es análogo al calor especifico a volumen constante:

$$c_{\{\Sigma\}} \equiv \frac{T}{N}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\{\Sigma\}} \tag{13.106}$$

Del mismo modo, el análogo al calor específico a presión constante es el *calor especifico a esfuerzo constante:*

$$c_{\{T\}} \equiv \frac{T}{N}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\{T\}} \tag{13.107}$$

Pueden definirse también otros calores específicos diferentes con combinaciones mixtas constantes de componentes de deformación y esfuerzo, pero las ecuaciones 13.106 y 13.107 son, con mucho, las más importantes.

Para un sistema fluido, tenemos la relación

$$c_P = c_v + \frac{TVa'}{N\%} \tag{13.108}$$

y es de esperar que exista una relación similar para los sistemas elásticos. Para encontrar esta ecuacion, consideremos la entropía como función de la temperatura, de las deformaciones y de los números de moles: la ecuacion obtenida por inversión de la ecuación de estado (13.54):

$$S = S(T, V_0\Sigma_1, \ldots, V_0\Sigma_6, N_1, N_2, \ldots) \tag{13.109}$$

La diferencial para números de moles constantes es

$$dS = \frac{N}{T} c_{\{\Sigma\}}\, dT + \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial \Sigma_i}\right)_{T,\{\Sigma\}} d\Sigma_i \tag{13.110}$$

y dividiendo ambos miembros de la ecuación por dT, para esfuerzos constantes,

$$c_{\{T\}} = c_{\{\Sigma\}} - \frac{T}{N}\sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial \Sigma_i}\right)_{T,\{\Sigma\}} \alpha_i \tag{13.111}$$

Por la relación de Maxwell (13.63), esta ecuación se convierte en

$$c_{\{T\}} = c_{\{\Sigma\}} - Tv \sum_i \beta_i \alpha_i \tag{13.112}$$

De esta ecuación pueden eliminarse los coeficientes a o los β, valiéndose de la ecuación 13.97 o de la 13.98.

Razonando de un modo estrictamente análogo al seguido en las ecuaciones 10.1-10.4, encontraremos que los dos calores específicos $c_{\{\Sigma\}}$ y $c_{\{T\}}$ tienden a cero cuando T tiende a cero:

$$c_{\{\Sigma\}} \to 0 \quad \text{cuando} \quad T \to 0 \tag{13.113}$$

$$c_{\{T\}} \to 0 \quad \text{cuando} \quad T \to 0 \tag{13.114}$$

Por otra parte, según la ecuación 13.112, la diferencia entre los calores específicos tiende a cero muy rápidamente.

13.9 Otros coeficientes

Hemos visto ya cómo se definen magnitudes análogas a κ_T, α, c_v y c_P para los sistemas elásticos, y hemos visto también que las relaciones entre tales coeficientes para los sistemas fluidos tienen sus equivalencias para los sistemas elásticos. Como ejemplo final de esta estricta analogía, consideraremos los *coeficientes de rigidez adiabáticos*:

$$c_{ij}^{(S)} \equiv \left(\frac{\partial T_i}{\partial \Sigma_j}\right)_{S,\{\Sigma\}} \tag{13.115}$$

Estos coeficientes son los análogos al módulo volumétrico adiabático $-V(\partial P/\partial V)_{S,N}$ de un sistema fluido.

Cuando una onda elástica se propaga en un sólido elástico, las fuerzas recuperadoras vienen determinadas por los coeficientes de rigidez. A bajas frecuencias, los coeficientes correspondientes son los coeficientes de rigidez isotérmica, pero a frecuencias más altas resultan adecuados los coeficientes adiabáticos. Este cambio produce una dispersión de las ondas elásticas. o una dependencia de la velocidad con respecto a la frecuencia. Está claro que la aplicación de los coeficientes de rigidez a la propagación de las ondas elásticas no es propiamente una cuestión de la termodinámica del equilibrio, por lo que nos limitaremos a indicar esta aplicación de pasada.

Para un sistema fluido, el módulo volumétrico adiabático está relacionado con el módulo volumétrico isotérmico por la ecuación

$$-V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{S,N} = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N} + \frac{VT}{Nc_v}\left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N}\right]^2 \tag{13.116}$$

La ecuación análoga puede obtenerse considerando T_i como función de la temperatura, de las deformaciones y de los números de moles:

$$T_i = T_i(T, V_0\Sigma_1, \ldots, V_0\Sigma_6, N_1, N_2, \ldots) \tag{13.117}$$

La diferencial para números de moles constantes es

$$dT_i = \left(\frac{\partial T_i}{\partial T}\right)_{\{\Sigma\}} dT + \sum_i \left(\frac{\partial T_i}{\partial \Sigma_j}\right)_{T,\{\Sigma\}} d\Sigma_j \tag{13.118}$$

Dividiendo ambos miembros de la ecuación por $d\Sigma_k$ y manteniendo constantes la entropía y todas las deformaciones, se obtiene

$$\left(\frac{\partial T_i}{\partial \Sigma_k}\right)_{S,\{\Sigma\}} = \left(\frac{\partial T_i}{\partial T}\right)_{\{\Sigma\}}\left(\frac{\partial T}{\partial \Sigma_k}\right)_{S,\{\Sigma\}} + \left(\frac{\partial T_i}{\partial \Sigma_k}\right)_{T,\{\Sigma\}} \tag{13.119}$$

o sea

$$c_{ik}^{(S)} = \beta_i \left(\frac{\partial T}{\partial \Sigma_k}\right)_{S,\{\Sigma\}} + c_{ik} \tag{13.120}$$

de donde

$$c_{ik}^{(S)} = c_{ik} - \beta_i \frac{(\partial S/\partial \Sigma_k)_{T,\{\Sigma\}}}{(\partial S/\partial T)_{\{\Sigma\}}} \tag{13.121}$$

Empleando ahora la relación de Maxwell (13.63), se obtiene

$$c_{ik}^{(S)} = c_{ik} + \frac{Tv_0\beta_i\beta_k}{c_{\{\Sigma\}}} \tag{13.122}$$

El procedimiento que hemos seguido en esta deducción es, como puede verse, exactamente el reseñado en la sección 7.3. Las entropías se llevan a los numeradores (en la ecuación 13.121) y se eliminan por las relaciones de Maxwell o como calores específicos de la manera habitual. El lector debe darse cuenta en este momento de que el formalismo correspondiente a los sistemas elásticos tiene muchas más variables que el formalismo de los sistemas fluidos, pero que los procedimientos son, no obstante, completamente paralelos. Debido al gran número de variables, son particularmente convenientes las técnicas del jacobiano descritas en la sección 7.5. La aplicación de los jacobianos a los sistemas elásticos ha sido descrita por Ting y Li [*Phys. Rev.* **106,** 1165 (1957)].

Problemas—Sección 13.9

13.9-1. Demuéstrese que

$$c_{\{\Sigma\}} \quad \frac{\text{determinante de los } c^{(S)}}{\text{determinante de los } c}$$

donde el numerador es el determinante de la matriz 6 × 6 de los coeficientes de rigidez adiabaticos, y el denominador el determinante de la matriz 6 x 6 de los coeficientes de rigidez isotérmicos.

13.10 Ecuación de estado de Hooke

Las componentes de esfuerzo, al ser parámetros intensivos, son funciones de la entropía, de las componentes de deformacion y de los números de moles. Es más conveniente considerar la representación del potencial de Helmholtz, en la que las componentes de esfuerzo son funciones de la temperatura, de las componentes de deformación y de los números de moles.

Suprimiendo los números de moles en la notación,

$$F = U - TS = F(T, V_0\Sigma_1, V_0\Sigma_2, \ldots, V_0\Sigma_6) \tag{13.123}$$

y

$$T_j = \left(\frac{\partial F}{\partial(V_0\Sigma_j)}\right)_{T,\{\Sigma\}} = T_j(T, V_0\Sigma_1, V_0\Sigma_2, \ldots, V_0\Sigma_6) \tag{13.124}$$

Consideremos el desarrollo en serie de T_j en potencias de las componentes de deformación Σ_k. El término constante se anula porque los esfuerzos se han definido de tal modo que se anulan en el estado no deformado. *Para los tamaños de las deformaciones que usualmente tienen interés en la práctica, son despreciables todos los términos de orden superior al lineal en el desarrollo.* Así, podemos escribir

$$T_j = \sum_{k=1}^{6} c_{jk}\Sigma_k \tag{13.125}$$

y los coeficientes elásticos isotérmicos, c_{jk}, pueden considerarse como funciones solamente de la temperatura, independientes de la deformación. Esta ecuación se conoce como ley de Hooke o ecuación de estado de Hooke.

La diferencial del potencial de Helmholtz (asimismo para números de moles constantes) es

$$dF = -S\,dT + V_0 \sum_{1}^{6} T_j\, d\Sigma_j \tag{13.126}$$

La entropía es frecuentemente independiente de la deformacion, aunque esto no constituye en absoluto una regla universal. Admitiendo que es cierto, e integrando, se obtiene

$$F = F_0(T) + \tfrac{1}{2}V_0 \sum_{i,j=1}^{6} c_{ij}\Sigma_i\Sigma_j \tag{13.127}$$

En este caso $F_0(T)$ es el potencial de Helmholtz en el estado no deformado: es función solamente de T. La ecuación 13.127 es la ecuación básica utilizada comúnmente para el análisis de los sistemas elásticos «normales».

Hemos retrasado la introducción de la ley de Hooke hasta el final de este capítulo para subrayar el hecho de que la termodinámica general de la elasticidad es absolutamente independiente de esta forma particular de ecuación de estado.

Problemas—Sección 13.10

13.10-1. Demuéstrese que, para un sistema cúbico que obedece la ley de Hooke, y cuya entropía es independiente de la deformación.

$$F = F_0(T) + \tfrac{1}{2}c_{11}[\Sigma_1^2 + \Sigma_2^2 + \Sigma_3^2] + \tfrac{1}{2}c_{44}[\Sigma_4^2 + \Sigma_5^2 + \Sigma_6^2] + {}$$
$$+ c_{12}[\Sigma_1\Sigma_2 + \Sigma_2\Sigma_3 + \Sigma_3\Sigma_1]$$

14

Sistemas magnéticos y eléctricos

14.1 Parámetros magnéticos extensivos e intensivos

Si se excita la materia por medio de un campo magnético, aquélla desarrolla generalmente un momento magnético. Una descripción de esta propiedad magnética y de su interacción con las propiedades térmicas y mecánicas requiere la adopción de un parametro extensivo adicional. Este parámetro extensivo adicional X, y su correspondiente parámetro intensivo ***P*,** deben elegirse de tal modo que el trabajo magnético dW_{mag} sea

$$dW_{mag} = P\,dX \tag{14.1}$$

donde

$$dU = đQ + đW_M + đW_c + đW_{mag} \tag{14.2}$$

Aquí, $đQ$ es el calor $T\,dS$, $đW_M$ es el trabajo mecánico (por ejemplo, $-P\,dV$) y $đW_c$ es el trabajo químico $\Sigma\mu_j\,dN_j$. Estudiaremos ahora una situación específica que sugiere claramente la elección apropiada de los parámetros X y **P**.

Consideremos un solenoide, o bobina, como se muestra en la figura 14.1. Se supondrá que el alambre de bobinado del solenoide tiene resistencia eléctrica cero (superconductor). El solenoide está conectado a una batería, cuya fuerza electromotriz (fem) es ajustable a voluntad. El sistema termodinámico se encuentra en el interior del solenoide. y el solenoide está confinado, a su vez, por paredes adiabáticas.

Si no se produce cambio alguno en el interior del sistema, y si la intensidad de corriente I es constante, la bateria no necesita suministrar fem alguna, debido a la perfecta conductividad del alambre.

Sea I la intensidad de corriente, y sea $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ la imanación local del sistema termodinámico. La corriente I puede alterarse a voluntad controlando la fem de la batería, con lo que la imanación $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ se modificará también. Supondremos que la imanación en cualquier posición $\mathbf{r}$ es una función uniforme de la corriente:

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \mathbf{M}(\mathbf{r}; I) \tag{14.3}$$

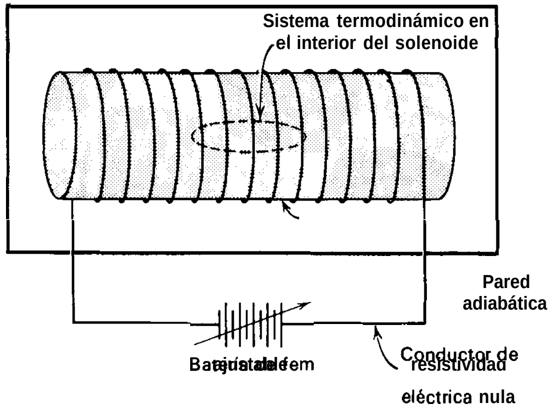


Figura 14.1

Los sistemas para los cuales $\mathbf{M}(\mathbf{r}; I)$ no es uniforme con respecto a **I** se dice que presentan *histéresis;* la mayoría de los sistemas ferromagnéticos presentan esta propiedad. La histéresis está asociada generalmente a una heterogeneidad magnética de la muestra, denominándose las regiones independientes *dominios.* El análisis que vamos a desarrollar es aplicable en general *dentro* de un dominio ferromagnético, pero. por simplificar, excluiremos explícitamente todos los sistemas histerésicos. Los sistemas paramagnéticos, diamagnéticos y antiferromagnéticos satisfacen el requisito de que $\mathbf{M}(\mathbf{r}; I)$ sea uniforme con respecto a I.

Si el sistema termodinámico no se encontrase en el interior del solenoide, la corriente **I** produciría un campo magnético $\mathbf{H}_e(I)$. Este *campo externo* puede ser función de la posicion en el interior del solenoide, pero es lineal en I. Esto es,

$$\mathbf{H}_e = \mathbf{h}I \tag{14.4}$$

donde h es una función vectorial de la posición.

Supongamos que se incrementa la intensidad de corriente, aumentando de este modo el campo externo $\mathbf{H}_e$. En respuesta a ello, el momento magnético cambia. Para que puedan realizarse estos cambios, la batería necesita suministrar trabajo, y lo que queremos encontrar es la relación entre el trabajo realizado y las variaciones en **H,** y **M.**

La potencia con la que la batería realiza trabajo viene dada por

$$\frac{đW_{mag}}{dt} = I \times (\text{voltaje}) \tag{14.5}$$

donde «(voltaje)» designa la fuerza contraelectromotriz inducida en los arrollamientos del solenoide por los cambios que se producen en el interior de la bobina.

La fem inducida en el solenoide procede de dos fuentes. Una fuente es independiente del sistema termodinámico y es resultado del cambio en el flujo mag-

nético asociado con el campo $\mathbf{H}_e$. En lugar de calcular el flujo y el voltaje, podemos escribir directamente la contribución a $đW_{mag}$ resultante. Para un solenoide vacío, el trabajo es exactamente la variación de energía del campo magnético:

$$đW_{mag} = d\left(\frac{\mu_o}{8\pi}\int H_e^2\, dV\right) \qquad (14.6)$$

donde μ_o es la permeabilidad magnética del vacío y donde la integral se extiende a todo el volumen del solenoide.

La segunda contribución a $đW_{mag}$ es consecuencia del sistema termodinámico propiamente dicho, y por consiguiente tiene más interés para nosotros.

Para calcular la contribución del sistema termodinámico al voltaje inducido, y por tanto a $đW_{mag}/dt$, seguiremos una método ideado por Pippard*.

Sabemos que el voltaje inducido es consecuencia de cambios en el momento magnético del sistema. Se recurre entonces a dos principios: primero, que el cambio de momento magnético de cada elemento infinitesimal del sistema contribuye separada y aditivamente a la fem total inducida; y, segundo, que la fem inducida provocada por cualquier cambio en el momento dipolar no depende de la naturaleza del dipolo, sino únicamente de la velocidad de cambio de su momento y de su posición en el solenoide. Consideremos luego el modelo particular de un dipolo elemental en la posición r: una pequeña espira de corriente de área a e intensidad i, con un momento magnético m = ia. Si la intensidad de corriente en el solenoide es I, el campo producido por el solenoide en el punto $\mathbf{r}$ es $\mathbf{H}_e(\mathbf{r}) = \mathbf{h}(\mathbf{r})I$. Este campo produce, a través de la pequeña espira de corriente, un acoplamiento inductivo de magnitud $\mu_o\mathbf{h}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{a}I$, donde μ_o es la permeabilidad del vacío. Entonces, la inductancia mutua entre el solenoide y la espira de corriente es $\mu_o\mathbf{h}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{a}$. Si se modifica la intensidad en la espira de corriente, como consecuencia se inducirá un voltaje en el solenoide, dado por

$$\text{(voltaje)} = (\mu_o\mathbf{h}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{a})\frac{di}{dt}$$

$$= \mu_o\mathbf{h}(\mathbf{r}) \cdot \frac{d\mathbf{m}}{dt} \qquad (14.8)$$

$$= \mu_o\frac{1}{I}\mathbf{H}_e(\mathbf{r}) \cdot \frac{d\mathbf{m}}{dt} \qquad (14.9)$$

Así, el trabajo realizado por la batería es

$$\frac{đW_{mag}}{dt} = \mu_o\mathbf{H}_e(\mathbf{r}) \cdot \frac{d\mathbf{m}}{dt} \qquad (14.10)$$

* A. B. Pippard, *The Elements of Classical Thermodynamics*, Cambridge University Press, 1957.

Aunque este resultado se ha obtenido para un modelo particular del dipolo elemental, es válido para cualquier cambio en el momento dipolar elemental. En particular, si $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ es la imanación, o momento dipolar por unidad de volumen del sistema, en el punto $\mathbf{r}$, podemos escribir

$$\mathbf{m} = \mathbf{M}(\mathbf{r})\, dV \qquad (14.11)$$

Para obtener el trabajo total, sumaremos la totalidad de los dipolos elementales, o lo que es lo mismo, integraremos para todo el volumen de la muestra:

$$\frac{đW_{mag}}{dt} = \mu_o\int \mathbf{H}_e \cdot \frac{d\mathbf{M}}{dt}\, dV \qquad (14.12)$$

Sumando las dos contribuciones al trabajo magnético, se obtiene

$$đW_{mag} = d\left(\frac{\mu_o}{8\pi}\int H_e^2\, dV\right) + \mu_o\int (\mathbf{H}_e \cdot d\mathbf{M})\, dV \qquad (14.13)$$

Este es el resultado fundamental en el que se basa la termodinámica de los sistemas magnéticos.

Tienen interés dos formas distintas de escribir el trabajo magnético. Los dos términos de la ecuación 14.13 pueden condensarse en la forma

$$đW_{mag} = \frac{1}{4\pi}\int \mathbf{H}_e \cdot d\mathbf{B}_e\, dV \qquad (14.14)$$

donde

$$\mathbf{B}_e = \mu_o\mathbf{H}_e + 4\pi\mu_o\mathbf{M} \qquad (14.15)$$

La cantidad $\mathbf{B}_e$ es una magnitud híbrida un tanto peculiar: la suma del campo ***externo*** $\mathbf{H}_e$ ***(no*** el campo local **H)** y de la imanación local, cada uno de ellos multiplicado por factores apropiados.

Puede introducirse el campo *local* **H** en lugar del campo ***externo*** $\mathbf{H}_e$ teniendo en cuenta que la diferencia H – $\mathbf{H}_e$ es exactamente el campo producido por la imanación $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ al actuar ésta como fuente magnetostatica. De este modo, puede demostrarse* que

$$đW_{mag} = \frac{1}{4\pi}\int \mathbf{H} \cdot d\mathbf{B}\, dV \qquad (14.16)$$

donde H y B son los valores locales del campo y de la inducción, respectivamente.

La forma de la expresión del trabajo magnético que encontraremos más con-

* Véase V. Heine, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **52, 546 (1956).**

veniente es la deducida en primer lugar (ecuación 14.13), que expresa $đW_{\text{mag}}$ en función del campo externo y de la imanación.

En el caso general, la imanación $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ variará de un punto a otro en el sistema, aun cuando el campo externo $\mathbf{H}_e$ sea constante. Esta variación puede deberse a defectos de homogeneidad inherentes en las propiedades del sistema, o puede ser el resultado de efectos de desimanación de los contornos del sistema. Nuestro objetivo es desarrollar la teoría para sistemas homogéneos. Por consiguiente, supondremos que $\mathbf{H}_e$ es constante *y* que las propiedades intrínsecas del sistema son homogéneas. Supondremos también que el sistema tiene la forma de un elipsoide. Para tal sistema, la imanación M es independiente de la posición, como se demuestra en los textos de magnetostática:

$$đW_{\text{mag}} = d\left(\frac{\mu_o}{8\pi}\int H_e^2\, dV\right) + \mu_o \mathbf{H}_e \cdot d\mathbf{I} \tag{14.17}$$

donde $\mathbf{I}$ es el momento dipolar magnético total del sistema:

$$\mathbf{I} = \int \mathbf{M}\, dV = \mathbf{M}V \tag{14.18}$$

La diferencial de la energía es

$$dU = T\,dS - P\,dV + d\left(\frac{\mu_o}{8\pi}\int H_e^2\, dV\right) + \mu_o \mathbf{H}_e \cdot d\mathbf{I} + \sum_1^r \mu_j\, dN_j \tag{14.19}$$

El tercer término del segundo miembro de la ecuación anterior no implica al sistema termodinámico propiamente dicho, sino que es solamente consecuencia de la energía magnetostática del solenoide vacío. Por consiguiente, es conveniente absorber este término en la definición de la energía. Definiremos una nueva energía,

$$U' = U - \frac{\mu_o}{8\pi}\int H_e^2\, dV \tag{14.20}$$

de forma que U' es la energía total contenida en el interior del solenoide, referida al estado en que el sistema se halla en su estado de referencia exento de campo y el solenoide permanece con el campo $\mathbf{H}_e$. Esta nueva definición de la energía interna no altera en nada el formalismo de la termodinámica, y podremos reinterpretar todos nuestros resultados previos de este modo. Así, escribiremos

$$dU' = T\,dS - P\,dV + \mu_o H_e\, dI_H + \sum_1^r \mu_j\, dN_j \tag{14.21}$$

donde I_H es la componepte de $\mathbf{I}$ paralela a $\mathbf{H}_e$.

El parámetro extensivo que describe las propiedades magnéticas de un sistema es I_H, *la componente del momento magnético total paralela al campo externo. El parametro intensivo en la representación energética es* $\mu_o H_e$.

La ecuación fundamental es

$$\mathbf{u'} = U'(S, V, I_H, \mathbf{N,}, \ldots, \mathbf{N,}) \tag{14.22}$$

Y

$$\left(\frac{\partial U'}{\partial I_H}\right)_{S, V, N, \ldots, N_r} = \mu_o H_e \tag{14.23}$$

14.2 Parámetros eléctricos extensivos e intensivos

Si un sistema está sometido a un campo eléctrico externo, en general desarrollará un momento eléctrico. Para obtener los parámetros extensivos e intensivos apropiados para la caracterización de las propiedades eléctricas, consideraremos un sistema comprendido entre las placas de un condensador, como se muestra en la figura 14.2.

Podemos suponer el condensador conectado a una batería variable, como en la figura 14.2*a*, o cargado permanentemente, con placas mecánicamente movibles, como en la figura 14.2*b*. Para modificar el campo, podemos entonces alterar la fem de la batería o mover las placas. En cualquier caso, tiene que realizarse trabajo, y es este trabajo el que vamos a calcular. Se aconseja que el lector refunda el razonamiento en una forma apropiada para cada una de las situaciones de la figura 14.2. observando así la equivalencia de las consideraciones basadas en el trabajo realizado por una batería y el trabajo efectuado por un agente mecánico.

Por argumentos similares a los utilizados en el caso del campo magnético, se encuentra que el trabajo se compone de dos términos. El primero es aplicable al condensador vacío, y el segundo es consecuencia de la interacción de la polarización eléctrica $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ con el campo externo $\mathbf{E}_e(\mathbf{r})$:

$$đW_{\text{elect}} = d\left(\frac{\varepsilon_0}{8\pi}\int E_e^2\, dV\right) + \int \mathbf{E}_e \cdot d\mathbf{P}\, dV \tag{14.24}$$

Suponiendo campo externo constante, homogeneidad y forma elipsoidal de la muestra, se obtiene

$$đW_{\text{elect}} = d\left(\frac{\varepsilon_0}{8\pi}\int E_e^2\, dV\right) + \mathbf{E}_e \cdot d\mathcal{P} \tag{14.25}$$

donde $\mathcal{P}$ es el momento dipolar eléctrico total del sistema:

$$\mathcal{P} = \int \mathbf{P}\, dV = \mathbf{P}\mathbf{V} \tag{14.26}$$

Redefiniremos también la energía

$$U' = U - \frac{\varepsilon_0}{8\pi}\int E_e^2\, dV \tag{14.27}$$

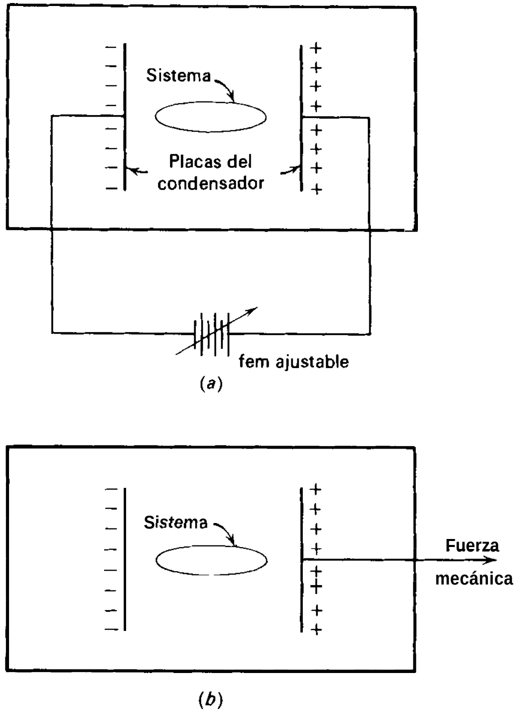


Figura 14.2

para obtener

$$dU' = T\,dS - P\,dV + E_e\,d\mathscr{P}_E + \sum_1^r \mu_j\,dN_j \qquad (14.28)$$

donde $\mathscr{P}_E$ es la componente de $\mathscr{P}$ paralela a E_e.

El parámetro extensivo que describe las propiedades eléctricas de un sistema es $\mathscr{P}_E$, la componente del momento eléctrico total paralela al campo externo. El parámetro intensivo en la representación energética es el campo externo E_e.

La ecuación fundamental es

$$U' = U'(S, V, \mathscr{P}_E, N_1, \ldots, N_r) \qquad (14.29)$$

y

$$\left(\frac{\partial U'}{\partial \mathscr{P}_E}\right)_{S,V,N_1,\ldots,N_r} = E_e \qquad (14.30)$$

Debido a la estrecha analogía entre los sistemas eléctricos y magnéticos, solamente trataremos en detalle los sistemas magnéticos.

14.3 Energías libres magnéticas y relaciones de Maxwell

Recordemos que, para un sistema simple no magnético, los criterios termodinámicos de equilibrio son los siguientes: si el sistema está aislado, la energía es mínima, mientras que si el sistema está en contacto con una fuente de presión, la entalpía es mínima. ¿Cuáles son los análogos magnéticos de estos criterios de equilibrio?

Consideremos el sistema de la figura 14.2. Supongamos que, cuando la corriente es I, la batería se cortocircuita dentro de las paredes adiabáticas, y se la desconecta. La pared adiabática puede considerarse entonces completamente restrictiva, y el sistema completo está aislado. El criterio de equilibrio es la minimización de la energía.

Para encontrar el análogo de un sistema abierto, consideramos nuevamente la figura 14.1, e introducimos un dispositivo que ajusta automáticamente la batería para mantener constante la corriente en el solenoide. Este dispositivo podría ser un sistema que envía una señal de realimentación desde un amperímetro intercalado en el circuito al mando de control de la batería. El sistema termodinámico se encuentra entonces en una situación definida por el parámetro intensivo constante $\mu_o H_e$, que es análoga a la de presión constante para el sistema simple. Podemos decir que el sistema está en contacto con una *fuente* ***de campo magnético***.

Definiremos la *entalpía* ***magnética*** $U'[H_e]$ por

$$U'[H_e] \equiv U' - \mu_o H_e I_H \qquad (14.31)$$

Entonces, ***la entalpía magnética es mínima en el equilibrio para un sistema en contacto con una fuente de campo magnético*** (esto es, ***en condiciones de campo externo constante***).

Pueden definirse otras transformadas de Legendre. Por ejemplo, consideremos la transformada combinada de presión y campo $U'[P, H_e]$:

$$U'[P, H_e] = U' + PV - \mu_o H_e I_H \qquad (14.32)$$

Para esta función tenemos, en analogía con la ecuación 6.41,

$$dU'[P, H_e] = T\,dS = dQ, \qquad \text{para } P,\ H_e \text{ y números de moles constantes} \qquad (14.33)$$

Por consiguiente, $U'[P, H_e]$ es la ((función calor)), que actúa como potencial del intercambio calorífico. Es análoga a la entalpía para los sistemas simples.

Como en las ecuaciones 6.43-6.46, podemos encontrar el aporte de calor en cualquier proceso con P y H_e constantes calculando la diferencia de $U'[P, H_e]$. Consideremos un sistema en condiciones constantes de campo magnético y presión. Deseamos saber cuánto calor tiene que aportarse al sistema para reducir su mo-

mento magnético desde el valor inicial I_{Hi} hasta el valor final I_{Hf}. La función $U'[P, H_e]$ es función de S, P, H_e y los números de moles:

$$U'[P, H_e] = \psi(S, P, H_e, N_1, \ldots, N_r) \tag{14.34}$$

El momento magnético también es función de estos parámetros

$$I_H = \frac{\partial U'[P, H_e]}{\partial H_e} = I_H(S, P, H_e, N_1, \ldots, N_r) \tag{14.35}$$

La eliminación de S entre estas dos ecuaciones nos permite reemplazar S por I_H como variable independiente:

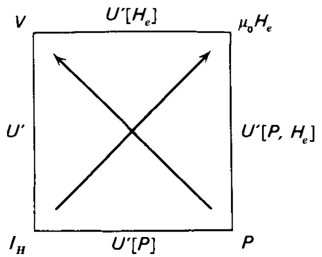
$$U'[P, H_e] = \phi(I_H, P, H_e, N_1, \ldots, N_r) \tag{14.36}$$

El aporte total de calor requerido en el proceso es

$$\int đQ = \phi(I_{Hf}, P, H_e, N_1, \ldots, N_r) - \phi(I_{Hi}, P, H_e, N_1, \ldots, N_r) \tag{14.37}$$

La igualdad de las segundas derivadas mixtas de las diversas transformadas de Legendre da lugar a numerosas relaciones de Maxwell, análogas a las estudiadas en el capítulo 5.

A continuación se dan algunas formas interesantes del diagrama mnemotécnico termodinámico



Transformadas con respecto a P y H_e:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial I_H}\right)_{S,P} = \mu_o \left(\frac{\partial H_e}{\partial P}\right)_{S,I_H} \tag{14.38}$$

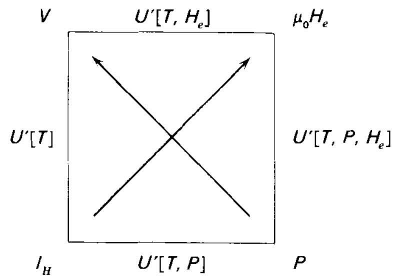
$$\left(\frac{\partial I_H}{\partial P}\right)_{S,H_e} = \frac{-1}{\mu_o}\left(\frac{\partial V}{\partial H_e}\right)_{S,P} \tag{14.39}$$

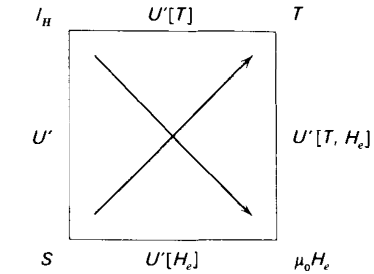
etc.

Si cada uno de los potenciales del diagrama anterior se transforma ulteriormente con respecto a T, se obtiene un diagrama muy similar. pero las relaciones de Maxwell se refieren entonces a temperatura constante en lugar de entropia constante:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial I_H}\right)_{T,P} = \mu_o \left(\frac{\partial H_e}{\partial P}\right)_{T,I_H} \tag{14.40}$$

$$\left(\frac{\partial I_H}{\partial P}\right)_{T,H_e} = \frac{-1}{\mu_o}\left(\frac{\partial V}{\partial H_e}\right)_{T,P} \tag{14.41}$$





Transformadas con respecto a T y H_e:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial I_H}\right)_{V,T} = -\mu_o \left(\frac{\partial H_e}{\partial T}\right)_{V,I} \tag{14.42}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial I_H}\right)_{V,S} = \mu_o \left(\frac{\partial H_e}{\partial S}\right)_{V,I} \tag{14.43}$$

Pueden representarse otros diagramas diversos, de los cuales se deducen las correspondientes relaciones de Maxwell.

14.4 Calores específicos: susceptibilidad magnética

Los diversos coeficientes diferenciales que son los análogos magnéticos a c_P, c_v, α y κ_T presentan un interés considerable. Son también interesantes para nosotros

las relaciones entre estas magnitudes, análogas a la ya familiar relación

$$c_P - c_v = Tv\alpha^2/\kappa_T \tag{14.44}$$

El calor específico de un material magnético puede medirse para valores constantes de dos cualesquiera de las cuatro variables P, V, H_e, I_H. Los dos calores específicos de mayor interés son

$$c_{P,I_H} \equiv T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{P,I_H} \tag{14.45}$$

$$c_{P,H_e} \equiv T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{P,H_e} \tag{14.46}$$

El análogo magnético de la compresibilidad isotérmica es la *susceptancia isotérmica*:

$$\kappa_{T,P} \equiv \frac{1}{V}\left(\frac{\partial I_H}{\partial H_e}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial M_H}{\partial H_e}\right)_{T,P} \tag{14.47}$$

Deben observarse cuidadosamente dos puntos. En primer lugar, *no* hemos supuesto que M, este relacionado linealmente con H_e; por el contrario, la susceptancia es una función arbitraria de H_e, T y P. La simplificación de linealidad, en la cual se supone que $\kappa_{T,P}$ es independiente de H_e, se considera más adelante en relación con las ecuaciones de estado aproximadas. El segundo punto a observar es que la susceptancia $\kappa_{T,P}$ es diferente de la susceptibilidad $\chi_{T,P}$, la cual se define en términos del campo *local:*

$$\chi_{T,P} = \left(\frac{\partial M_H}{\partial H}\right)_{T,P} \tag{14.48}$$

En una muestra elipsoidal, el campo local se da en función de los *coeficientes de desimanación, N,, N_y y* N,. los cuales dependen de las relaciones entre las longitudes de los ejes del elipsoide. Si los ejes x, y y z son paralelos a los ejes del elipsoide, las componentes de los campos externo y local están relacionadas por las ecuaciones

$$H_x = H_{ex} - N_xM_x, \quad H_y = H_{ey} - N_yM_y, \quad H_z = H_{ez} - N_zM_z \tag{14.49}$$

Entonces, si H_e es paralelo al eje **x,**

$$\frac{1}{\kappa_{T,P}} = \frac{1}{\chi_{T,P}} + N_x \tag{14.50}$$

Finalmente, el análogo al coeficiente de dilatación es la derivada $(\partial I_H/\partial T)_{P,H_e}$. No se suele asignar ningún símbolo especial a esta derivada, y nosotros tampoco lo haremos.

Como en las ecuaciones 7.61-7.65, el lector debería deducir la análoga a la ecuación 14.44:

$$c_{P,I_H} - c_{P,H_e} = -\frac{T\mu_o}{NV\kappa_{T,P}}\left(\frac{\partial I_H}{\partial T}\right)^2_{P,H_e} \tag{14.51}$$

Además de los coeficientes diferenciales mencionados, hay algunos otros que frecuentemente presentan interés, pero que no necesitan ser considerados de modo explícito. La elección de la magnitud más apropiada para caracterizar una situación experimental dada resulta algunas veces bastante delicada. Ilustraremos esta cuestión con un solo caso.

La medida de la susceptancia se realiza cómodamente haciendo que el campo externo varíe sinusoidalmente y detectando la variación sinusoidal de I_H por medio de una bobina de captación alrededor de la muestra. Si el sistema está en contacto con una fuente de temperatura, se determina la susceptancia isotérmica $\kappa_{T,P}$. En cambio, si se incrementa la frecuencia de la variación sinusoidal, podemos llegar a una situación en la cual el intercambio de calor entre el sistema y la fuente no pueda tener lugar con suficiente rapidez como para mantener constante la temperatura. De hecho, a frecuencias extremadamente altas la susceptancia observada se aproxima a la susceptancia adiabática $\kappa_{P,S}$. Se demuestra fácilmente que la relacion entre estas dos susceptancias es igual a la relacion entre los calores específicos:

$$\frac{\kappa_{P,T}}{\kappa_{P,S}} = \frac{c_{P,H_e}}{c_{P,I_H}} \tag{14.52}$$

El teorema de Nernst requiere que cada uno de los calores específicos tienda a cero cuando la temperatura tiende a cero. Asimismo, $\partial\kappa_{P,T}/\partial T$ debe tender a cero, es decir, $\kappa_{P,T}$ debe llegar a hacerse independiente de T.

Problemas—Sección 14.4

14.4-1. Demuéstrese la ecuación **14.50.** Hállese la relación entre $\kappa_{T,P}$ y $\chi_{T,P}$ si el campo externo tiene una dirección arbitraria con relación a los ejes elipsoidales de la muestra.

14.4-2. Demuéstrese la ecuación 14.51.

14.4-3. Demuéstrese la ecuación **14.52.**

14.5 Ecuaciones de estado magnéticas

Las propiedades magnéticas de los sistemas reales se describen frecuentemente en términos de la dependencia de la susceptibilidad $\chi_{T,P}$ con respecto a la tempe-

ratura, a la presión y al campo externo (suprimiremos los números de moles en todo este tratamiento):

$$\chi_{T,P} = \chi_{T,P}(T, P, H_e) \tag{14.53}$$

La ecuación 14.50 permite llevar esta información a la dependencia funcional de $\kappa_{T,P}$:

$$\kappa_{T,P} = \kappa_{T,P}(T, P, H_e) \equiv \left(\frac{\partial M_H}{\partial H_e}\right)_{T,P} \tag{14.54}$$

La integración de esta ecuación daría

$$M_H = M_H(T, P, H_e) \tag{14.55}$$

Así, el conocimiento de $\chi_{T,P}(T, P, H_e)$ es esencialmente equivalente al conocimiento de la ecuación de estado.

Describiremos la dependencia funcional de $\chi_{T,P}$ tal como se observa para diversos materiales magnéticos comunes.

Los materiales pueden clasificarse magnéticamente en dos clases:

1. Materiales diamagnéticos

Ejemplos: Haluros alcalinos (por ejemplo, BrLi, ClNa); cristales de compuestos aromáticos (benceno. antraceno,...); ciertos metales (bismuto, latón gamma,...).

La susceptibilidad $\chi_{T,P}$ de los materiales diamagnéticos no metálicos es negativa, pequeña ($\simeq 10^{-6}$/mol) y casi independiente del campo magnético. Depende de la temperatura y la presión solamente en el sentido de que es proporcional a la densidad (o inversamente proporcional al volumen molar). Así, por la ecuación E.6,

$$\chi_{T,P} \simeq \frac{\chi^{\circ}_{T,P}}{1 - \alpha(T - T_0) + \kappa_T P} \simeq \chi^{\circ}_{T,P}[1 + \alpha(T - T_0) - \kappa_T P] \tag{14.56}$$

Los materiales diamagnéticos metálicos exhiben un comportamiento similar a temperaturas ordinarias, pero en la región de bajas temperaturas $\chi_{T,P}$ varía acusadamente con la temperatura y oscila violentamente para pequeños cambios en el campo magnético. Este fenómeno espectacular a bajas temperaturas recibe el nombre de efecto deHaas-van Alphen.

2. Materiales paramagnéticos

Ejemplos: Sales de los elementos de transición y de las tierras raras (Cl_2Co, SO_4Fe, Gd_2O_3,...); la mayoría de los metales (Na, Mo, W, Pt,...); y, a temperaturas suficientemente altas, cualquier material que no sea diamagnético.

La susceptibilidad $\chi_{T,P}$ de los materiales paramagnéticos no metálicos es positiva, del orden 10^{-2}-10^{-3}/mol, y es casi independiente del campo, salvo para valores muy altos de éste. La dependencia con respecto a la temperatura y la presión puede expresarse frecuentemente por la ecuación

$$\chi_{T,P} = \frac{\text{constante}}{v}\,\frac{1}{T - \theta} \tag{14.57}$$

donde θ es una constante. Aquí v es el volumen molar, que depende de T y P según la relación

$$v = v_0[1 + \alpha(T - T_0) + \kappa_T P] \tag{14.58}$$

Sin embargo, la dependencia de v con respecto a la temperatura y a la presión es tan pequeña en comparación con la dependencia explícita de la temperatura en la ecuación 14.58, que normalmente es suficiente despreciar la variación de v y escribir la denominada ley *de Curie-Weiss:*

$$\chi_{T,P} = \frac{C}{T - \theta} \tag{14.59}$$

En la tabla 14.1 se dan las constantes de Curie C y θ para cierto número de sustancias paramagnéticas.

Tabla 14.1 Propiedades de los materiales paramagnéticos

Sustancia	*Constantes de la ley de Curie-Weiss,* $\chi_{T,P}$ (unidad cgs de momento magnético/mol oersted) $= C/(T - \theta)$ C	θ, K	*Temperatura de Néel o Curie, K*	*Tipo por debajo de la temperatura de Néel o Curie*
Cl_2Co	3,19	−48	25	Antiferromagnético
Cl_2C_2	2,97	−116	40	Antiferromagnético
Cl_2Cu	0,457	−52	70	Antiferromagnético
F_2Fe	3,88	−117	79	Antiferromagnético
SO_4Fe	3,60	−39	23	Antiferromagnético
MnO	4,90	−680	116	Antiferromagnético
MnO_2	1,80	−480	90	Antiferromagnético
Fe	1,23	1093	1043	Ferromagnético
Ni	0,402	538	731	Ferromagnético
Co	1,24	1400	1400	Ferromagnético
$MnOFe_2O_3$	–	–	783	Ferrimagnético
$FeOFe_2O_3$	–	–	848	Ferrimagnético
$NiOFe_2O_3$	–	–	863	Ferrimagnético

A bajas temperaturas, se utiliza la ley de Curie-Weiss para definir la ((temperatura estrella)), que ya se consideró en la sección 4.10. Así, la determinación de la susceptibilidad de una sal paramagnética es el procedimiento estándar para medir temperaturas muy bajas. En la sección 14.6 veremos que se utilizan también las sales paramagnéticas para obtener temperaturas muy bajas.

Los metales paramagnéticos presentan una dependencia mucho más compleja con respecto a la temperatura que los no metales. Incluso el signo de la dependencia respecto a la temperatura varia de un elemento a otro en la secuencia periódica de los metales de transición. No se ha encontrado ninguna ecuación simple que describa la dependencia de la susceptibilidad de los metales paramagnéticos respecto a la temperatura.

Todos los materiales paramagnéticos sufren una transición de fase a temperatura suficientemente baja. Tal transición de fase es exigida por el teorema de Nernst, dado que puede demostrarse por los métodos de la mecánica estadística que la entropía de un sistema paramagnético no se anularía a temperatura cero. Así, el lector puede comprobar fácilmente que la ley de Curie-Weiss no satisface el requerimiento de que $\partial\chi_{T,P}/\partial T$ tienda a cero cuando lo hace T.

Un tipo de transición de fase consiste en una transición orden-desorden de los espines electrónicos. La temperatura de tal transición de fase se denomina temperatura de Néel o de Curie. Por encima de esta temperatura, los espines electrónicos tienen direcciones desordenadas, pero por debajo de la temperatura de Néel o de Curie las direcciones de los espines tienen cierta disposición ordenada particular. El material es entonces *ferromagnético*, *antiferromagnetico* o *ferrimagnético*, dependiendo de la configuración especifica de ordenamiento de los espines.

Un segundo tipo de transición de fase introduce el orden, no en las direcciones de los espines, sino en la distribución de la cantidad de movimiento de los electrones. Este tipo de transición, que se presenta en muchos metales y aleaciones, da lugar al fenómeno de la *superconducticidad.*

Describiremos brevemente cada uno de los tres tipos de ordenamiento de los espines y volveremos a considerar la superconductividad en la sección 14.7.

3. Materiales antiferromagnéticos

Los materiales antiferromagnéticos tienen disposiciones de los espines electrónicos tales que el momento magnético neto en el estado ordenado es cero. Son ejemplos Cl_2Co, CuO, SFe y MnO. Los materiales que son antiferromagnéticos por debajo de su temperatura de Néel, tienen constantes de Curie-Weiss negativas por encima de ella (en la región paramagnética). Esto puede comprobarse en la tabla 14.1, en la que se dan también las temperaturas de Néel.

La susceptibilidad de los materiales antiferromagnéticos por debajo de la temperatura de Néel es anisótropa. Existe una dirección particular en el cristal a lo largo de la cual se alinean los espines electrónicos. La susceptibilidad medida paralelamente a este eje es menor que la medida perpendicularmente al mismo. La susceptibilidad de los materiales antiferromagnéticos está tipificada por la del F,Mn, que se muestra en la figura 14.3.

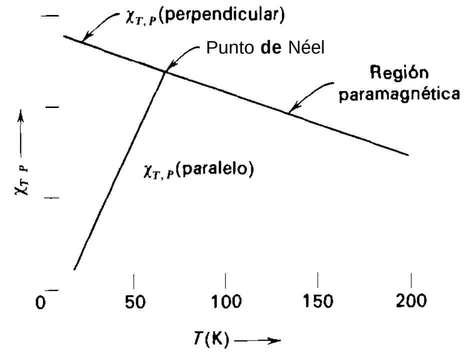


Fig. 14.3 Susceptibilidad de F_2Mn en las regiones antiferromagnética y paramagnética. Segun Griffel y Stout. Tomado de *Introduction to Solid State Physics,* por C. Kittel, 2.ª edición, John Wiley and Sons, Nueva York. 1956.

4. Materiales ferromagnéticos

Los espines electrónicos en los materiales ferromagnéticos se alinean paralelamente, lo que conduce a una imanación neta en el estado ordenado, incluso en ausencia de un campo externo. Son ejemplos Fe, Ni, $La_{1/2}Sr_{1/2}MnO_3$.

La aproximación analítica más simple a la ecuacion de estado magnética es la *ecuación de Langevin-Weiss*:

$$M_H(T, H) = M_0 \operatorname{cotgh} \frac{M_0 v_0(H + \lambda M_H)}{RT} - \frac{RT}{v_0(H + \lambda M_H)} \qquad (14.60)$$

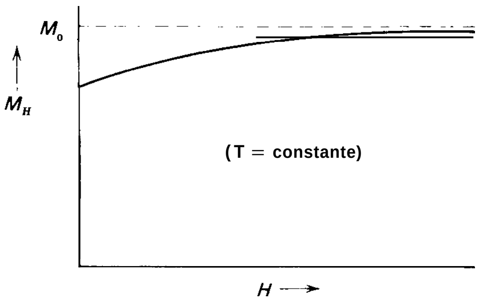
en la cual M, es la imanación para H = T = 0, v_0 es el volumen molar para T = 0, H es el campo interno, R es la constante de los gases, y λ es una constante característica del material. La ecuación 14.60 es una ecuación implícita en M_H; el mejor modo de resolverla es por métodos gráficos. En la figura 14.4 se muestra la dependencia de M, con respecto a T y H.

Se han dado diversas expresiones mejoradas, que representan la imanación más exactamente que la ecuacion de Langevin-Weiss, pero ésta es suficiente para nuestros propósitos.

La ecuación de Langevin-Weiss es válida sólo dentro de un dominio simple. Excepto en condiciones cuidadosamente controladas, los materiales ferromagnéticos se dividen en dominios magnéticos, y la imanación neta es la resultante de las contribuciones no homogéneas de muchos dominios. En tales casos, la muestra exhibe histéresis, y por consiguiente queda excluida de las consideraciones de este capítulo.

5. Materiales ferrimagnéticos

Los espines electrónicos en los materiales ferrimagnéticos se alinean de manera que algunos espines son antiparalelos a otros, pero de tal modo que se produce



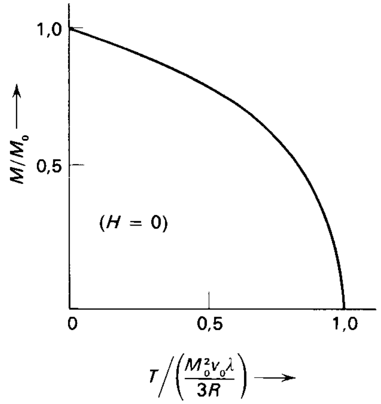


Fig. 14.4 Ecuación de estado de Langevin-Weiss para materiales ferromagnéticos.

una cancelación incompleta de sus momentos. Estos materiales, por consiguiente, exhiben momentos magnéticos netos similares a los de los materiales ferromagnéticos, aunque generalmente menores. Son ejemplos las *ferritas* (Fe_3O_4, $MnFe_2O_4$,...) y los *granates* ($Y_3Fe_5O_{12}$,...).

La dependencia de la imanación respecto a T y H dentro de un dominio es cualitativamente similar a la de los materiales ferromagnéticos. Sin embargo, una representación adecuada requiere una expresión más complicada que la simple ecuación de Langevin-Weiss.

Al igual que los materiales ferromagnéticos, los ferrimagnéticos exhiben generalmente histéresis, y la teoría termodinámica tiene que aplicarse con precauciones.

Problemas—Sección 14.5

14.5-1. Para una esfera, los coeficientes de desimanación son $N_x = N_y = N_z = 4\pi/3$. Hállese la ecuación de estado magnética de un sistema paramagnético esférico que obedece la ley de Curie-Weiss (ecuación 14.59).

14.5-2. Para una placa delgada, los coeficientes de desimanación son $N_x = N_y = 0$, $N_z = 4\pi$. Hállese la ecuación de estado magnética de una placa delgada que obedece la ley de Curie-Weiss si el campo magnético es perpendicular a la placa. Compárese este caso con aquél en que el campo magnético es paralelo a la placa.

14.5-3. Discútase el método de T* de medida de temperaturas bajas. particularizando para una sal paramagnética que obedece la ecuación $\chi_{T,P} = C/T$ hasta la temperatura T_0. (Véase sección 4.10.)

14.6 Efecto magnetocalórico

El acoplamiento entre las propiedades térmicas y magnéticas de los materiales paramagnéticos da lugar al efecto magnetocalórico. Este efecto consiste en una disminución de temperatura producida por una disminución adiabática del campo aplicado. El proceso se conoce como *desimanación adiabatica,* y es el método de enfriamiento más adecuado en la región de muy bajas temperaturas (inferiores a 1 K).

La técnica convencional de enfriamiento magnético consiste en suspender una pequeña muestra de sal paramagnética. y la muestra a enfriar, en un recipiente que contiene helio gaseoso a baja presión. **A** su vez, este recipiente está sumergido en un baño de helio líquido, el cual se ha enfriado a 1 K aproximadamente por otros métodos. Se aplica entonces el campo magnético, mientras el gas helio asegura el equilibrio térmico entre el helio líquido y las muestras. Se evacua luego el helio gaseoso, aislando térmicamente las muestras del ambiente. El campo magnético se reduce a un valor pequeño, y las muestras se enfrían a una temperatura muy baja por el efecto magnetocalórico. Cualquier cantidad residual de gas helio que rodee las muestras se condensa, y éstas pueden mantenerse a baja temperatura durante períodos de tiempo apreciables si se ha tenido cuidado de minimizar la conductividad térmica de los hilos que las suspenden.

Consideremos un sistema con el campo aplicado H_e y a la temperatura T. Cambiemos el campo aplicado a $H_e + dH_e$ cuasiestáticamente *y* en condiciones adiabáticas. Entonces, el cambio de temperatura dT será

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial H_e}\right)_{S,P} dH_e \tag{14.61}$$

Por la relación correspondiente de Maxwell, la expresión anterior se convierte en

$$dT = -\mu_o \left(\frac{\partial I_H}{\partial S}\right)_{H_e,P} dH_e \tag{14.62}$$

$$dT = -\mu_o \left[\left(\frac{\partial I_H}{\partial T}\right)_{H_e,P} \Big/ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{H_e,P}\right] dH_e \tag{14.63}$$

$$dT = -\frac{\mu_o T v}{c_{P,H_e}} \left(\frac{\partial M_H}{\partial T}\right)_{H_e,P} dH_e \tag{14.64}$$

donde hemos despreciado la pequeña dependencia de v respecto a la temperatura. La derivada $(\partial M_H/\partial T)_{H_e,P}$ puede evaluarse a partir de la ecuación de estado magnética. Para los materiales paramagnéticos y antiferromagnéticos, hemos visto que $\chi_{T,P}$, y por consiguiente también $\kappa_{T,P}$, es casi independiente de H_e. Para estos materiales puede escribirse, por tanto,

$$M_H = \kappa_{T,P} H_e \tag{14.65}$$

y la ecuación 14.64 se convierte en

$$dT = -\frac{\mu_o T v H_e}{c_{P,H_e}} \frac{\partial \kappa_{T,P}}{\partial T} dH_e \tag{14.66}$$

Para los materiales ferromagnéticos, la derivada de la ecuación 14.64 tendría que evaluarse a partir de la ecuación de estado magnética 14.60, y la ecuación 14.65 no sería una simplificación válida.

Si el material paramagnético satisface la ley de Curie-Weiss (ecuación 14.59). tenemos

$$dT = \frac{\mu_o T v H_e}{c_{P,H_e}} \frac{\chi_{T,P}^2}{C} dH_e \tag{14.67}$$

donde hemos supuesto que la susceptibilidad es tan pequeña en comparación con el recíproco del factor de desimanación (el cual es necesariamente menor que 4π) que la distinción entre $\chi_{T,P}$ y $\kappa_{T,P}$ puede ignorarse. (Véase la ecuación 14.50.)

Para evaluar explícitamente la ecuación 14.67, tendríamos que conocer el calor específico c_{P,H_e} en función de la temperatura y el campo. Esto es equivalente a una ecuación de estado adicional. La dependencia empírica de c_{P,H_e} respecto a la temperatura para campo cero puede obtenerse a partir de la figura 14.5 para el alumbre de cromo y metilamina, una sal típica utilizada para el enfriamiento magnético. La dependencia de c_{P,H_e} respecto al campo magnético puede hallarse observando que

$$\left(\frac{\partial c_{P,H_e}}{\partial H_e}\right)_{T,P} = \frac{T}{N}\frac{\partial^2 S}{\partial H_e\,\partial T} = \frac{T\mu_o}{N}\frac{\partial^2 I_H}{\partial T^2} = vT\mu_o H_e \frac{\partial^2 \kappa_{T,P}}{\partial T^2} \tag{14.68}$$

donde hemos invertido el orden de diferenciación, utilizado la relación de Maxwell apropiada, y supuesto que $\kappa_{T,P}$ es independiente de H,. Despreciando de nuevo la distinción entre $\kappa_{T,P}$ y $\chi_{T,P}$, y recurriendo a la ley de Curie-Weiss, encontramos

$$\left(\frac{\partial c_{P,H_e}}{\partial H_e}\right)_{T,P} = \frac{2CTv\mu_o}{(T-\theta)^3} H_e \tag{14.69}$$

e integrando con respecto a H_e, resulta

$$c_{P,H_e}(T, H_e) = c_{P,H_e}(T, 0) + \frac{CTv\mu_o}{(T-\theta)^3} H_e^2 \tag{14.70}$$

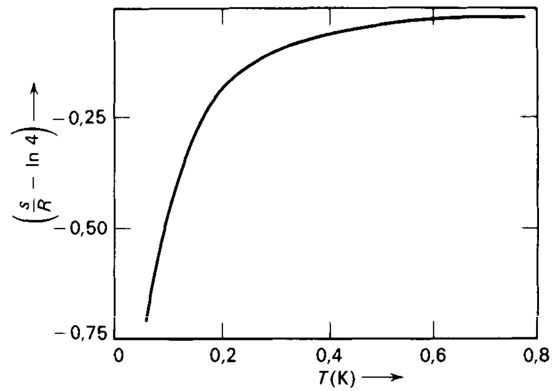


Fig. 14.5 Entropia a campo nulo del alumbre de cromo y metilamina. El calor específico a campo nulo es la derivada de esta curva. Según DeKlerk y Steenland. Tomado de *Progress in Low Temperature Physics*, editado por C. J. Gorter. North Holland Publishing Company, 1955.

La magnitud $c_{P,H_e}(T, 0)$ puede obtenerse de la figura 14.5. En la región de temperaturas de interés, $c_{P,H_e}(T, 0)$ viene dado aproximadamente por

$$c_{P,H_e}(T, 0) = \frac{B}{T^2} \tag{14.71}$$

donde B es una constante. Asimismo, para esta sal, $\theta \simeq 0$. por lo que la inserción de las ecuaciones 14.70 y 14.71 en la ecuación 14.67 da

$$\frac{dT}{T} = \frac{\mu_o C v H_e}{B + \mu_o C v H_e^2} dH_e \tag{14.72}$$

Integrando,

$$\ln\frac{T_f}{T_i} = \frac{1}{2}\ln\frac{B + \mu_o C v H_{ef}^2}{B + \mu_o C v H_{ei}^2} \tag{14.73}$$

Esta ecuación es la solución explícita para la temperatura final. Puede simplificarse ulteriormente si el campo H_e aplicado es suficientemente grande como para que los términos en B puedan despreciarse; en tal caso

$$\frac{T_f}{T_i} = \frac{H_{ef}}{H_{ei}} \tag{14.74}$$

Las temperaturas iniciales convenientes son del orden de 1 K, pudiendo obtenerse éstas por disminución de la presión del vapor en equilibrio con el helio líquido.

Los campos magnéticos iniciales que pueden obtenerse cómodamente son del orden de 10 000 oersteds. De este modo se pueden alcanzar temperaturas finales del orden de 10^{-3} K con sales seleccionadas que tengan valores pequeños de θ.

Problemas—Sección 14.6

14.6-1. Utilizando la ecuación 14.70, demuéstrese que el calor específico a imanación constante, c_{P,I_H}, de una sal paramagnética que obedece la ley de Curie-Weiss es función únicamente de T, independiente de H_e.

14.6-2. Para el nitrato de magnesio y cerio, la constante de Curie C tiene un valor de 0,318 cm^3 K/ion g, y la constante de Curie θ es cero. El calor especifico c_{P,H_e} en el margen de temperaturas T > 0,006 K es

$$c_{P,H_e}(T, 0) = 7{,}5 \times 10^{-6} R/T^2$$

Una muestra de esta sal se halla a una temperatura inicial de 1 K y a un campo inicial de 10 000 oersteds. La muestra se desimana adiabáticamente suprimiendo totalmente el campo externo. Hállese la temperatura final.

14.6-3. Un sistema paramagnético está en contacto con una fuente de calor a la temperatura T. ¿Qué cantidad de calor intercambia el sistema con la fuente cuando se impone un pequeño campo H_e?

En particular, si el sistema consiste en 1000 cm^3 de nitrato de magnesio y cerio (véase el problema 14.6-2), $T = 1$ K y H_e vale 10 000 oersteds, ¿cuál será el intercambio calorífico?

14.6-4. Discútase el efecto electrocalórico, o cambio de temperatura de un sistema eléctricamente polarizable, cuando se aplica un campo externo en condiciones adiabáticas. Dedúzcase una expresión para el efecto electrocalórico, suponiendo que el dieléctrico satisface la ecuación de estado de Langevin-Debye,

$$\chi_{T,P}^{(\text{elect.})} = \chi_{T,P}^{\circ} + \frac{p^2}{3kT}$$

en la cual p es el momento dipolar por molécula (una magnitud del orden de la carga electrónica multiplicada por la distancia interatómica).

14.7 Superconductividad

Muchos metales paramagnéticos,. compuestos metálicos y aleaciones exhiben una transición de fase a bajas temperaturas. Las temperaturas de transición típicas para varios metales se dan en la primera columna de la tabla 14.2.

La fase superconductora se caracteriza por dos propiedades espectaculares. En primer lugar, la resistencia eléctrica del sistema se anula bruscamente a la temperatura de transición. Las corrientes, una vez iniciadas en anillos superconductores, persisten durante horas, proporcionando una llamativa evidencia de que la resistencia eléctrica no sólo se hace pequeña, sino que aparentemente se anula. En segundo lugar, la transición al estado superconductor constituye una transición del paramagnetismo al diamagnetismo perfecto. Es decir, en la fase superconduc-

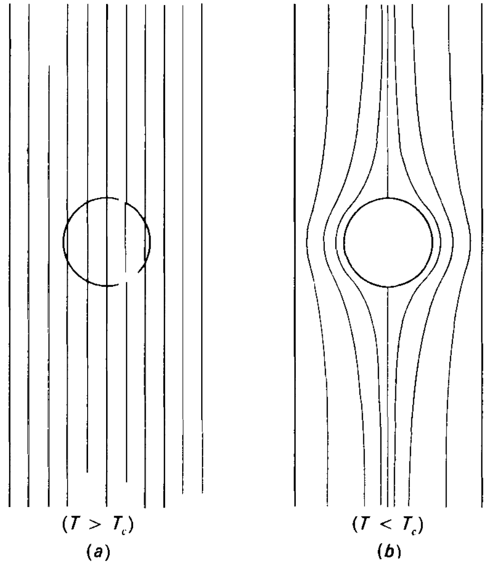


Fig. 14.6 Efecto Meissner en un superconductor.

tora, la susceptibilidad $\chi_{T,P}$ es $-(1/4\pi)$. Si el campo externo se aplica a lo largo de un eje de simetría de una muestra elipsoidal, el momento magnético del sistema es, por consiguiente,

$$I_H = VH_e/(4\pi - N_H) \qquad (14.75)$$

donde N_H es el coeficiente de desimanación a lo largo del eje paralelo a H_e. (Véase ecuación 14.49.) Así, pues, las líneas del campo externo no penetran en la muestra. Cuando la muestra se enfría por debajo de la temperatura de transición, se produce un cambio en la configuración del campo externo desde la representada en la figura 14.6*a* a la de la figura 14.6*b*. Esta expulsión del campo externo se conoce como efecto Meissner.

La temperatura a la que tiene lugar la transición superconductora depende de la presión y del campo externo. A una presión de 1 atm podemos trazar un diagrama de fases en un plano H_e-T, que es análogo a los diagramas de fase P-T de los sistemas simples (recuérdense las figuras 9.10-9.11). En la figura 14.7 se muestra un típico diagrama de fase superconductora.

Si las temperaturas y los campos en la curva límite se designan como temperaturas criticas T^c y campos críticos H_e^c, la curva de fase puede representarse como una relación funcional entre H_e^c, T^c y la presión.

Para el estaño, la curva limite de fase a $P = 1$ atm puede representarse por la ecuación

$$H_e^c = H_e^\circ\left[1 - 1{,}2117\left(\frac{T^c}{T_0}\right)^2 + 0{,}2117\left(\frac{T^c}{T_0}\right)^3\right] \tag{14.76}$$

y para el plomo, aquélla se puede representar por la ecuación

$$H_e^c = H_e^\circ\left[1 - 0{,}91\left(\frac{T^c}{T_0}\right)^2 + 0{,}09\left(\frac{T^c}{T_0}\right)^4\right] \tag{14.77}$$

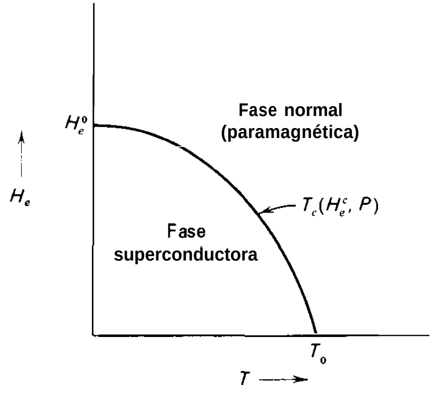


Fig. 14.7 Diagrama de fase superconductora

Estas curvas, y todas las demás que se han encontrado, tienen las propiedades de que la pendiente dH_e^c/dT^c se anula para $T^c = 0$ y es negativa para $T^c = T_0$. El *campo critico para temperatura cero* es H_e°, y la *temperatura crítica para campo cero* es T,. En la tabla 14.2 se dan valores típicos de estas magnitudes.

Las propiedades de la curva límite de fase pueden comprenderse sobre la base de la analogía con la ecuación de Clausius-Clapeyron. (Recuérdese la ecuación 9.26.)

Como en la figura 9.12, consideremos dos puntos en el límite de fases, representados en la figura 14.8. El criterio de equilibrio es que, en cada punto, el potencial $U'[T, P, H_e]$ tiene que ser igual en ambas fases. Este potencial desempeña el papel de la función de Gibbs para los sistemas simples. Entonces (compárese con las ecuaciones 9.20),

$$U_B'[T, P, H_e] - U_A'[T, P, H_e] = U_{B'}'[T, P, H_e] - U_{A'}'[T, P, H_e] \tag{14.78}$$

y, puesto que $dP = P_B - P_A = 0$, tenemos

$$-S\,dT^c - \mu_o I_H\,dH_e^c = -S'\,dT^c - \mu_o I_H'\,dH_e^c \tag{14.79}$$

Tabla 14.2

Metal	*Temperatura critica,* T_0 (K)	*Campo critico* H_e° (oersteds)	$-\left(\frac{dH_e^c}{dT_c}\right)_{H_e^c=0}$ (oersteds/K)
Al	1.20	106	163
Cd	0.56	28,8	86
Ga	1,10	50,3	93
Hf	0,37	–	–
Hg	4,16	410	194
In	3,40	280	156
Nb	8,90	1960	453
Os	0,71	65	183
Pb	7,22	812	226
Re	1,70	188	235
Rh	0,90	–	–
Ru	0,47	46	196
Sn	3.74	307	147
Ta	4.38	860	334
Tc	11,20	–	350
Th	1,37	131	–
Ti	0.39	100	300
Tl	2,39	171	126
U	1,10	–	–
V	4,89	1340	482
Zn	0,93	52.5	121
Zr	0,55	46.6	170

Reproducido, con autorización, de *Heat and Thermodynamics,* por M. *W*. Zemansky, 4.ª edición, 1957, McGraw-Hill Book Company, Inc., Nueva York.

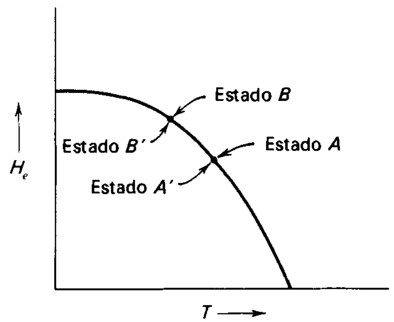


Figura 14.8

Las magnitudes con signo prima se refieren al estado superconductor, y las cantidades sin dicho signo corresponden al estado normal. El momento magnético en el estado normal tiene un valor muy pequeño, característico de los materiales paramagnéticos; por consiguiente, lo despreciamos, haciendo $I_H = 0$. El momento magnético en el estado superconductor tiene el valor dado por la ecuación 14.75; consideraremos una muestra en forma de barra larga, para evitar la complejidad de los factores de desimanación, y escribiremos

$$I'_H = \frac{-VH_e}{4\pi} \tag{14.80}$$

Insertando estos valores en la ecuación 14.79, se obtiene

$$S - S' = -\frac{VH_e^c}{4\pi}\frac{dH_e^c}{dT^c} \tag{14.81}$$

A la temperatura cero, el teorema de Nernst exige que se anulen tanto S como S', por lo que la pendiente de la curva límite de fases tiene que anularse también. Hemos visto que esto se observa de hecho —corresponde a la ausencia de términos de primer orden en T^c/T_0 en las ecuaciones 14.76 y 14.77. Para otras temperaturas podemos esperar, sin embargo, que el estado superconductor sea más ordenado que el estado normal, con lo que $S - S'$ será positivo. Esto requiere que la pendiente de la curva límite sea negativa en todos sus puntos, como se observa también.

La diferencia de entropías entre las dos fases conduce a un calor latente L:

$$L = T^c(S - S') = -\frac{T^c VH_e^c}{4\pi}\frac{dH_e^c}{dT^c} \tag{14.82}$$

lo que corresponde a la ecuación de Clausius-Clapeyron.

Debe observarse que tanto el calor latente como la diferencia de entropía $S - S'$ se anula en los extremos de la curva límite de fases.

Puede deducirse una consecuencia adicional de la ecuación 14.81. Derivando con respecto a T^c y dividiendo por el número de moles, se obtiene

$$\frac{T^c}{N}\frac{dS'}{dT^c} - \frac{T^c}{N}\frac{dS}{dT^c} = \frac{vT^c}{4\pi}H_e^c\frac{d^2H_e^c}{(dT^c)^2} + \frac{vT^c}{4\pi}\left(\frac{dH_e^c}{dT^c}\right)^2 \tag{14.83}$$

Las cantidades del primer miembro representan los calores absorbidos por mol y por unidad de incremento de temperatura ***cuando T* y H_e *cambian simultáneamente de forma tal que se mueven a lo largo del límite de fases.*** Sin embargo, demostraremos ahora que únicamente el cambio de temperatura es importante, no contribuyendo prácticamente nada al calor absorbido el cambio de H_e. Este hecho se deduce de la relación de Maxwell

$$\frac{1}{\mu_o}\left(\frac{\partial S}{\partial H_e}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial I_H}{\partial T}\right)_{H_e,P} \tag{14.84}$$

Pero $(\partial I_H/\partial T)_{H_e,P}$ es despreciable en cada fase, porque $I_H = -(VH_e/4\pi)$ en la fase superconductora y porque I_H es en sí mismo muy pequeño en el estado normal. La entropia es prácticamente independiente del campo. En consecuencia, el calor absorbido cuando se incrementa T para H_e *constante* es aproximadamente el mismo que el calor absorbido cuando se modifican simultáneamente T y H, a lo largo de la curva de fases. Podemos entonces interpretar las cantidades del primer miembro de la ecuación 14.83 como calores específicos a campo constante:

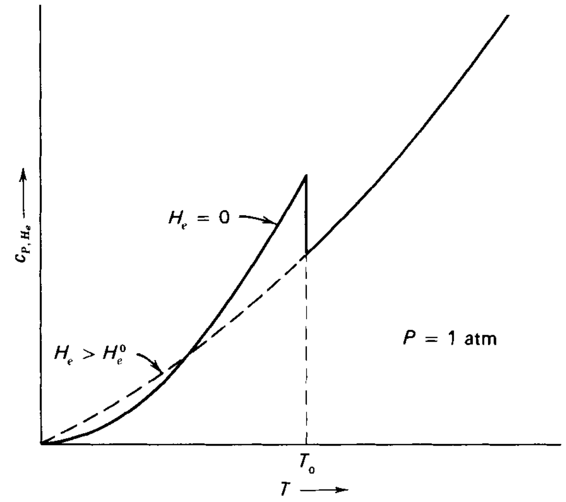


Fig. 14.9 Discontinuidad del calor especifico en la transición superconductora.

$$c'_{P,H_e} - c_{P,H_e} = \frac{vT^c}{4\pi}H_e^c\frac{d^2H_e^c}{(dT^c)^2} + \frac{vT^c}{4\pi}\left(\frac{dH_e^c}{dT^c}\right)^2 \tag{14.85}$$

El primer término de la ecuación 14.85 es negativo, y el segundo, positivo. El término negativo predomina a temperaturas bajas, y el calor específico en el estado normal es mayor que el correspondiente al estado superconductor. En el extremo superior de la curva límite de fases, donde $H_e^c = 0$ y $T^c = T_0$, el primer término se anula, y el calor específico en el estado superconductor es mayor que el que corresponde al estado normal. En la tercera columna de la tabla 14.2 se da el valor de la pendiente de la curva límite de fases para $H_e^c = 0$. Esta cantidad puede compararse con la discontinuidad observada en el calor específico.

En la figura 14.9 se representa una curva típica que muestra la dependencia de c_{P,H_e} respecto a la temperatura y que exhibe la discontinuidad a lo largo de la transición.

TERCERA PARTE

Fluctuaciones y termodinámica irreversible

Capítulos 15-17

15

Teoría de las fluctuaciones

15.1 Función de distribución termodinámica

La termodinámica es esencialmente macroscópica. en tanto que la mecánica cuántica y la mecánica estadistica son esencialmente microscópicas. Pero, a medida que la teoría se desarrolla en una secuencia continua desde la mecánica cuántica a consideraciones macroscópicas de conjunto, se produce gradualmente la transición desde lo microscópico a lo macroscópico. No existe ninguna división bien definida o neta que establezca un límite riguroso entre la mecánica estadística y la termodinámica. Puede elegirse algún punto en la secuencia continua de la lógica teórica como punto de división, más o menos arbitrariamente. Todos los teoremas de mecánica estadística demostrados hasta dicho punto forman la base del desarrollo ulterior y constituyen por consiguiente los «postulados» de la termodinámica. Pero si se selecciona otro punto de división, desplazado un tanto hacia los fundamentos lógicos, se obtiene un nuevo conjunto de postulados termodinámicos. Los postulados previos son entonces demostrables como teoremas sobre la base de los nuevos y más fundamentales postulados.

Los postulados de la termodinámica dados en el capítulo 1 corresponden al punto de división convencional entre la termodinámica y la mecánica estadística. En este capítulo, el punto de división se desplaza un paso más hacia la mecánica estadistica. Así, la teoría de las fluctuaciones se extrae de la mecánica estadistica y se incorpora a la termodinámica.

Como anteriormente, se presenta un conjunto de postulados sin pretender una justificación previa. Este conjunto de postulados incluye los conocidos postulados I, III y IV, aunque éstos deben interpretarse de un modo ligeramente diferente. El postulado II (referente al principio de entropía máxima) se reemplaza por un enunciado algo más general.

Antes de presentar esta nueva versión del postulado, recordemos que un sistema macroscópico sufre transiciones incesantes y rápidas entre sus microestados. Si un sistema está en contacto con una fuente de calor, estas transiciones conducirán algunas veces a estados de baja energía y otras veces a estados de alta energia, dado que la energía total (constante) se comparte en proporciones diferentes entre

el sistema y la fuente. Análogamente, si el sistema esta en contacto con una fuente de volumen, el volumen fluctuará continuamente. En general, los parámetros extensivos de los sistemas en contacto con fuentes sufren fluctuaciones macroscópicas. Los valores de la energía, del volumen y de los otros parámetros extensivos predichos por el principio de entropía máxima son los valores *medios.* El postulado alternativo que introduciremos no sólo predice los valores medios, sino que da la probabilidad de que cualquier valor especificado de los parámetros extensivos fluctuantes se dé en un momento dado. Dicho postulado proporciona la *,función de distribución estadística* para las variables fluctuadas.

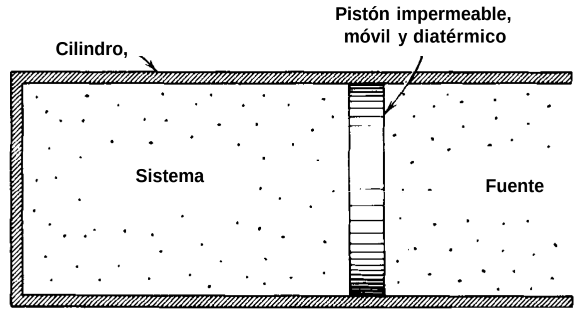


Fig. 15.1 Sistema termodinámico susceptible de fluctuaciones de energía y volumen

Como ilustración, consideremos el sistema de la figura 15.1. Un gas está confinado en el interior de un cilindro provisto de un pistón diatérmico y móvil, pero impermeable. El gas exterior al cilindro constituye una fuente de calor y de volumen. Una observación macroscópica grosera determinará un valor particular del volumen, y éste es el valor al que se refiere la termodinámica clásica. Pero una película tomada a cámara lenta mediante un microscopio de aumento moderado, mostrará fluctuaciones continuas de la posición del pistón. A pesar del hecho de que estas observaciones se hacen con una resolución mayor que la normal, siguen siendo macroscópicas. Análogamente, la energía del sistema fluctúa, pero los números de moles del sistema se mantienen constantes por la impermeabilidad de las paredes del cilindro y del pistón.

Otra ilustración de gran importancia nos la proporciona un sistema termodinámico simple aislado. Consideremos como subsistema una pequeña porción de dicho sistema, y el resto como fuente. Entonces, el pequeño sistema, seleccionado mentalmente como de volumen constante, sufre fluctuaciones de energía y de números de moles. Tales fluctuaciones intrínsecas en la densidad de energía y en la densidad de materia se observan con gran facilidad por la dispersión de la luz que producen en sistemas transparentes. Como veremos, las fluctuaciones de este tipo llegan a ser particularmente grandes en las proximidades del punto crítico y dan lugar a una dispersión extremadamente intensa de la luz, conocida como *opalescencia critica.*

Consideremos un sistema de interacción con fuentes apropiadas para las variables extensivas $\hat{X}_0, \hat{X}_1, \ldots, \hat{X}_s$ y restrictivo con respecto a variables $X_{s+1}, \ldots, X_t$. Estas últimas variables permanecen constantes, pero cada una de las primeras experimenta fluctuaciones continuas. Las variables $\hat{X}_k (k \leq s)$ fluctúan en virtud de transferencias a y de las fuentes, y el acento circunflejo sobre X_k se introduce para hacer resaltar que $\hat{X}_k$ es un valor instantáneo. El valor medio de $\hat{X}_k$ es X_k, la cantidad que hemos manejado hasta ahora. La probabilidad de que $\hat{X}_0$ se encuentre en el intervalo $d\hat{X}_0$, de que $\hat{X}_1$ se encuentre en el intervalo $d\hat{X}_1, \ldots$ y de que $\hat{X}_s$ se halle en el intervalo $d\hat{X}_s$ se define como $W\, d\hat{X}_0\, d\hat{X}_1 \ldots d\hat{X}_s$. W es una función de $\hat{X}_0, \ldots, \hat{X}_s, X_{s+1}, \ldots, X_t$ y de las características de las diversas fuentes. El postulado siguiente especifica una forma funcional particular de W.

Postulado II′. *Existe una función de los parámetros extensivos instantáneos de cualquier sistema, $\hat{S}(\hat{X}_0, \hat{X}_1, \ldots)$, denominada entropia instantánea, que tiene la propiedad siguiente. La probabilidad $W\, d\hat{X}_0 \ldots d\hat{X}_s$ de que los parámetros extensivos instantáneos de un sistema estén comprendidos en el intervalo $d\hat{X}_0, \ldots, d\hat{X}_s$, para un sistema en contacto con las fuentes correspondientes, uiene dada por*

$$W = \Omega_0 \exp \frac{1}{k} \left(\hat{S} - \sum_0^s F_k \hat{X}_k - S[F_0, \ldots, F_s]\right) \tag{15.1}$$

donde

k es la constante de Boltzmann
$\hat{S}$ es la «entropía instantánea» del sistema
$F_k = F_k'$ es el parámetro intensivo de la fuente $= \partial\hat{S}'/\partial X_k'$
$S[F_0, \ldots, F_s]$ es el valor máximo de $\hat{S} - \sum_0^s F_k \hat{X}_k$; veremos más adelante que es, de hecho, idéntico a la transformada de Legendre de la entropía de equilibrio
Ω_0 es una constante de normalización tal que

$$\int d\hat{X}_0 \int d\hat{X}_1 \int d\hat{X}_2 \cdots \int d\hat{X}_s W = 1 \tag{15.2}$$

Las propiedades asignadas a la entropía en los postulados III y IV del capítulo 1 deben interpretarse ahora como aplicables a la entropía instantánea.

Si los parámetros extensivos $\hat{X}_k$ toman sus valores medios X_k, la entropía instantánea adquiere un valor denominado *valor de equilibrio de la entropía.* Esto es, la *entropia de equilibrio S* se define por

$$S(X_0, X_1, \ldots) = \hat{S}(X_0, X_1, \ldots) \tag{15.3}$$

Esta definición de S establece el contacto entre nuestra nueva formulación y la formulación anterior.

15.2 Valores medios o de equilibrio

Con objeto de asignar a la función de distribución W un significado intuitivo, vamos a calcular los valores medios de los parámetros fluctuantes. Estos valores medios son los valores de equilibrio termodinámico X_k, y al calcularlos nos veremos conducidos a nuestros anteriores criterios de equilibrio. Veremos así de qué manera el postulado II′ implica el postulado II.

El cálculo se simplificará notablemente si anticipamos un hecho que se justificará más adelante. O bien, si lo preferimos, podemos incorporarlo a nuestro postulado. En cualquier caso, el hecho es que la función de distribución para los sistemas macroscópicos es tan abruptamente aguda que los valores medios y los valores mas probables son prácticamente idénticos. Si se representa W en función de $\hat{X}_k$, la distribución tiene más el aspecto de la figura 15.2*a* que el de la figura 15.2*b*. Aunque podríamos calcular perfectamente los valores medios directamente a partir de la ecuación 15.1, resulta considerablemente más comodo calcular los valores más probables.

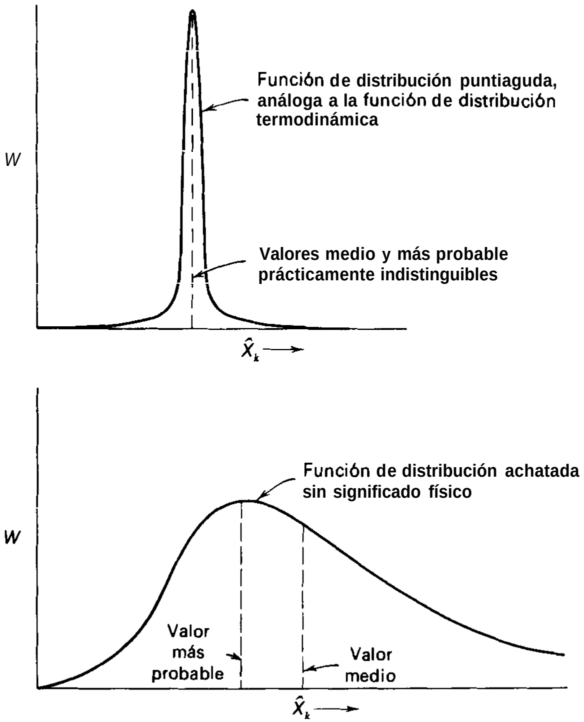


Fig. 15.2 Funciones de distribución acusadamente puntiaguda y achatada. La función de distribución termodinámica es muy puntiaguda, y los valores medios de las $\hat{X}_k$ son prácticamente indistinguibles de los valores más probables.

Los valores más probables de las $\hat{X}_k$ son los valores que maximizan W. Pero, puesto que una función exponencial es una función monótonamente creciente de su argumento, se sigue que los valores más probables de las $\hat{X}_k$ son aquéllos que maximizan la cantidad entre paréntesis de la ecuación 15.1. El último término $S[F_0, \ldots, F_s]$ no es función de las $\hat{X}_k$, por lo que los valores más probables (o medios) de las $\hat{X}_k$ vienen determinados por la condición

$$\hat{S}(\hat{X}_0, \ldots, \hat{X}_s, X_{s+1}, \ldots, X_t) - \sum_0^s F_k \hat{X}_k = \text{máximo} \tag{15.4}$$

Si definimos los *parámetros intensivos instantáneos* $\hat{F}_k$ por

$$\hat{F}_k = \frac{\partial \hat{S}}{\partial \hat{X}_k} \tag{15.5}$$

entonces el cambio de $\hat{S}$ asociado a las transferencias infinitesimales $\delta\hat{X}_k$ entre el sistema y la fuente es

$$\delta\hat{S} = \sum_0^s \hat{F}_k\, \delta\hat{X}_k \tag{15.6}$$

La ecuación 15.4 puede escribirse de forma más familiar haciendo la primera diferencial igual a cero:

$$d\left(\hat{S} - \sum_0^s F_k \hat{X}_k\right) = 0 \tag{15.7}$$

de donde, por la ecuación 15.6, el valor de equilibrio de $\hat{F}_k$ es

$$\text{valor de equilibrio de } \hat{F}_k = F_k \tag{15.8}$$

El hecho de que los parámetros intensivos del sistema y de la fuente sean iguales en el equilibrio nos resulta ahora completamente familiar.

Si definimos la transformada de Legendre de la entropía instantánea por

$$\hat{S}[\hat{F}_0, \ldots, \hat{F}_s] \equiv \hat{S} - \sum_0^s \hat{F}_k \hat{X}_k \tag{15.9}$$

entonces la ecuación 15.4 puede reinterpretarse como sigue:

Los valores de equilibrio de los parámetros extensicos no ligados de un sistema, en contacto con fuentes de F_0, $F_1, \ldots, F_s$ constantes, maximizan $\hat{S}[\hat{F}_0, \ldots, \hat{F}_s]$ para $\hat{F}_0, \ldots, \hat{F}_s$ constantes (iguales a $F_0, \ldots, F_s$). Este es precisamente el principio de máximo para las funciones generalizadas de Massieu. La función que aparece en la ecuación 15.4 es análoga a la función que aparece en la ecuación 6.10, aunque la ecuación 15.4 se aplica a un caso más general y está expresada en la representación entrópica en lugar de la representación energética. La deducción del criterio de equilibrio precedente a partir de la ecuación 15.4 es, del mismo modo, análoga a

la deducción del criterio de equilibrio particular a partir de las ecuaciones 6.10 y 6.11.

Por consiguiente, los diversos principios extremales de la termodinámica clásica se siguen directamente del postulado II′ que, por tanto, puede reemplazar adecuadamente al postulado II.

Pasaremos a demostrar ahora que la cantidad $S[F_0, \ldots, F_s]$ que aparecía en la ecuación 15.1 es la transformada de Legendre de la entropía de equilibrio. Hemos definido $S[F_0, \ldots, F_s]$ como el valor máximo de $\hat{S} - \sum_0^s F_k \hat{X}_k$. Pero, por la condición de equilibrio, este máximo ocurre cuando las $\hat{X}_k$ toman sus valores de equilibrio X_k, y, según la ecuación 15.3, $\hat{S}$ toma entonces el valor S. De ello se deduce, por tanto, que $S[F_0, \ldots, F_s]$ es la transformada de Legendre de la entropía de equilibrio, como anticipábamos en la ecuación 15.1.

15.3 Momentos y función de distribución

Supongamos por un instante que X_0 es la única variable fluctuante, permaneciendo todas las restantes variables ligadas por paredes restrictivas. Pasaremos revista brevemente a algunos teoremas estadísticos elementales para dicha variable fluctuante.

La desviación $(\hat{X}_0 - X_0)$ de $\hat{X}_0$ respecto a su valor medio X_0 es en sí misma una variable fluctuante. El valor medio de la desviación es evidentemente cero. Designando los valores medios por corchetes angulares $\langle\ \rangle$, de tal modo que por definición

$$\langle \hat{X}_0 \rangle = X_0 \tag{15.10}$$

el valor medio de la desviación es

$$\langle \hat{X}_0 - X_0 \rangle = \langle \hat{X}_0 \rangle - \langle X_0 \rangle = \langle \hat{X}_0 \rangle - X_0 = 0 \tag{15.11}$$

El valor medio del cuadrado de la desviación no es cero, dado que es el valor medio de una cantidad intrínsecamente positiva. La ***desviación cuadrática media*** o ***carianza*** es una medida ampliamente utilizada y conveniente de la magnitud de las fluctuaciones, aunque, por supuesto, es solamente una especificación parcial de la distribución. La desviación cuadrática media se llama también ***momento de segundo orden*** de la distribución.

El momento de segundo orden es

$$\begin{aligned}\langle (\hat{X}_0 - X_0)^2 \rangle &= \langle \hat{X}_0^2 - 2\hat{X}_0 X_0 + X_0^2 \rangle = \\ &= \langle \hat{X}_0^2 \rangle - 2X_0^2 + X_0^2 = \langle \hat{X}_0^2 \rangle - X_0^2\end{aligned} \tag{15.12}$$

Esto es, la desviación cuadrática media es igual al valor medio del cuadrado menos el cuadrado del valor medio. Este es un teorema elemental de estadística perfectamente conocido y útil.

El momento de tercer orden de la distribución es $\langle (\hat{X}_0 - X_0)^3 \rangle$ y el momento de orden n es $\langle (\hat{X}_0 - X_0)^n \rangle$.

Si se da la función de distribución, todos los momentos pueden calcularse por integración. Para el momento de orden n tenemos simplemente

$$\langle (\hat{X}_0 - X_0)^n \rangle = \int (\hat{X}_0 - X_0)^n W(\hat{X}_0)\, d\hat{X}_0 \tag{15.13}$$

Inversamente, si se conocen todos los momentos, puede calcularse la función de distribución. Aunque no precisaremos tal cálculo en nuestro estudio, indicaremos de forma resumida el método para el lector interesado. Una función útil para este propósito es la denominada ***función característica,*** definida por

$$\mathscr{W}(\omega) = \int e^{-i\omega \hat{X}_0} W(\hat{X}_0)\, d\hat{X}_0 \tag{15.14}$$

La función característica es la transformada de Fourier de $W(\hat{X}_0)$. De acuerdo con un conocido teorema, la ecuación 15.14 puede invertirse para obtener $W(\hat{X}_0)$ en función de $\mathscr{W}(\omega)$:

$$W(\hat{X}_0) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega \hat{X}_0} \mathscr{W}(\omega)\, d\omega \tag{15.15}$$

Volviendo ahora a la ecuación 15.14. desarrollemos la exponencial en serie de potencias:

$$e^{i\omega \hat{X}_0} = e^{i\omega X_0} e^{i\omega(\hat{X}_0 - X_0)} = e^{i\omega X_0} \sum_0^\infty \frac{1}{n!} (i\omega)^n (\hat{X}_0 - X_0)^n \tag{15.16}$$

Insertando esta serie en la ecuación 15.14. encontramos

$$\mathscr{W}(\omega) = e^{i\omega X_0} \sum_0^\infty \frac{(i\omega)^n}{n!} \int (\hat{X}_0 - X_0)^n W(\hat{X}_0)\, d\hat{X}_0 \tag{15.17}$$

o

$$\mathscr{W}(\omega) = e^{i\omega X_0} \sum_0^\infty \frac{(i\omega)^n}{n!} \langle (\hat{X}_0 - X_0)^n \rangle \tag{15.18}$$

Por consiguiente, si se conocen todos los momentos, puede calcularse $\mathscr{W}(\omega)$ llevando a cabo la suma indicada en la ecuación 15.18, y posteriormente se puede calcular $W(\hat{X}_0)$ por la ecuación 15.15.

La discusión que antecede pone de manifiesto que la serie completa de los momentos, más el valor medio X_0, es totalmente equivalente a la función de distribución. Para muchos propósitos, los momentos tienen un gran interés físico, en particular los momentos de segundo orden. y en menor grado los de tercero.

Si son más de una las variables que disponen de libertad para fluctuar simul-

táneamente, el número de momentos aumenta con rapidez. Si las variables fluctuantes son $\hat{X}_0, \hat{X}_1, \ldots, \hat{X}_s$, los momentos de segundo orden de la distribución son

$$\langle(\hat{X}_j - X_j)(\hat{X}_k - X_k)\rangle = \int d\hat{X}_0 \int d\hat{X}_1 \cdots \int d\hat{X}_s \langle(\hat{X}_j - X_j)(\hat{X}_k - X_k)\rangle \times W(\hat{X}_0, \ldots, \hat{X}_s) \quad (15.19)$$

Los índices j y k se pueden seleccionar de $(s+1)^2$ formas distintas, y por consiguiente existen $(s+1)^2$ momentos de segundo orden. Correspondientemente, existen $(s+1)^n$ diferentes momentos, definidos de forma obviamente análoga a la ecuación 15.19. De nuevo, la serie completa de momentos es totalmente equivalente a la función de distribución por expresiones multidimensionales análogas a las ecuaciones 15.15 y 15.18, las cuales no expondremos de manera explícita.

De los momentos de segundo orden, aquellos que tienen la forma especial $\langle(\hat{X}_k - X_k)^2\rangle$ miden la magnitud de las fluctuaciones de la variable $\hat{X}_k$. Los momentos de segundo orden de la forma $\langle(\hat{X}_j - X_j)(\hat{X}_k - X_k)\rangle$, con $j \neq k$, miden la correlación entre las fluctuaciones de $\hat{X}_j$ y $\hat{X}_k$. Aun cuando tanto $\langle(\hat{X}_j - X_j)^2\rangle$ como $\langle(\hat{X}_k - X_k)^2\rangle$ pueden ser grandes, la cantidad $\langle(\hat{X}_j - X_j)(\hat{X}_k - X_k)\rangle$ puede ser pequeña. De hecho, esta última cantidad se anulará si una fluctuación positiva $(\hat{X}_j - X_j)$ tiene la misma probabilidad de ir acompañada por un valor negativo de $(\hat{X}_k - X_k)$ que por uno positivo, esto es, si $(\hat{X}_j - X_j)$ y $(\hat{X}_k - X_k)$ no están correlacionadas entre si.

15.4 Momentos de la fluctuación termodinámica

Vamos a pasar ahora a un cálculo directo de los diversos momentos de los parámetros extensivos termodinámicos fluctuantes. Adoptando la notación $\delta\hat{X}_k$ para la desviación de $\hat{X}_k$ con respecto a su valor medio X_k,

$$\delta\hat{X}_k \equiv (\hat{X}_k - X_k) \quad (15.20)$$

un momento de segundo orden típico es

$$\langle\delta\hat{X}_j\, \delta\hat{X}_k\rangle = \int(\delta\hat{X}_j\, \delta\hat{X}_k) W\, d\hat{X}_0\, d\hat{X}_1 \cdots d\hat{X}_s \quad (15.21)$$

Para realizar la integración, observaremos primero que, debido a la forma de W, dada en la ecuación 15.1,

$$\frac{\partial W}{\partial F_k} = \frac{1}{k}\left(-\hat{X}_k - \frac{\partial S[F_0, \ldots, F_s]}{\partial F_k}\right) W = -\frac{1}{k}(\hat{X}_k - X_k) W \quad (15.22)$$

o sea

$$\frac{\partial W}{\partial F_k} = \frac{-1}{k}\, \delta\hat{X}_k W \quad (15.23)$$

El momento de segundo orden de la ecuación 15.21 puede escribirse ahora como

$$\langle\delta\hat{X}_j\, \delta\hat{X}_k\rangle = -k \int \delta\hat{X}_j \frac{\partial W}{\partial F_k} d\hat{X}_0\, d\hat{X}_1 \cdots d\hat{X}_s \quad (15.24)$$

o bien, por una identidad evidente,

$$\langle\delta\hat{X}_j\, \delta\hat{X}_k\rangle = -k \frac{\partial}{\partial F_k} \int \delta\hat{X}_j W\, d\hat{X}_0 \cdots d\hat{X}_s + k \int W \frac{\partial(\delta\hat{X}_j)}{\partial F_k} d\hat{X}_0 \cdots d\hat{X}_s \quad (15.25)$$

Pero

$$\frac{\partial(\delta\hat{X}_j)}{\partial F_k} = \frac{\partial}{\partial F_k}(\hat{X}_j - X_j) = -\frac{\partial X_j}{\partial F_k} \quad (15.26)$$

La ecuación 15.25 se convierte de este modo en

$$\langle\delta\hat{X}_j\, \delta\hat{X}_k\rangle = -k \frac{\partial\langle\delta\hat{X}_j\rangle}{\partial F_k} - k \frac{\partial X_j}{\partial F_k} \quad (15.27)$$

El primer término se anula porque $\langle\delta\hat{X}_j\rangle$ se anula independientemente del valor de F_k, de forma que

$$\langle\delta\hat{X}_j\, \delta\hat{X}_k\rangle = -k \left(\frac{\partial X_j}{\partial F_k}\right)_{F_0, \ldots, F_{k-1}, F_{k+1}, \ldots, F_s, X_{s+1}, \ldots, X_t} \quad (15.28)$$

o, por simetría,

$$\langle\delta X_j\, \delta\hat{X}_k\rangle = -k \left(\frac{\partial X_k}{\partial F_j}\right)_{F_0, \ldots, F_{j-1}, F_{j+1}, \ldots, F_s, X_{s+1}, \ldots, X_t} \quad (15.29)$$

Esta ecuación, que da los momentos de segundo orden, es el resultado general más importante de la teoría de las fluctuaciones termodinámicas. Más adelante consideraremos algunos casos especiales y aplicaciones de este resultado. pero antes vamos a calcular los momentos de orden tercero y superiores de la distribución.

Consideremos un momento de tercer orden tipico, tal como

$$\langle\delta\hat{X}_i\, \delta\hat{X}_j\, \delta\hat{X}_k\rangle = \int(\delta\hat{X}_i\, \delta\hat{X}_j\, \delta\hat{X}_k) W\, d\hat{X}_0\, d\hat{X}_1 \ldots d\hat{X}_s \quad (15.30)$$

Las ecuaciones 15.21-15.25 pueden transcribirse poniendo simplemente el producto $\delta\hat{X}_i\, \delta\hat{X}_j$ en lugar de $\delta\hat{X}_j$. La ecuación 15.25 se convierte entonces en

$$\langle\delta\hat{X}_i\, \delta\hat{X}_j\, \delta\hat{X}_k\rangle = -k \frac{\partial}{\partial F_k} \int \delta\hat{X}_i\, \delta\hat{X}_j W\, d\hat{X}_0 \cdots d\hat{X}_s + k \int W \frac{\partial}{\partial F_k}(\delta\hat{X}_i\, \delta\hat{X}_j)\, d\hat{X}_0 \cdots d\hat{X}_s \quad (15.31)$$

La derivada del producto que aparece en el último integrando puede escribirse como suma de dos términos, y, de acuerdo con la ecuación 15.26, encontraremos

$$\langle \delta\hat{X}_i\,\delta\hat{X}_i\,\delta\hat{X}_k\rangle = -k\,\frac{\partial\langle \delta\hat{X}_i\,\delta\hat{X}_j\rangle}{\partial F_k} - k\langle \delta\hat{X}_i\rangle\frac{\partial X_j}{\partial F_k} - k\langle \delta\hat{X}_j\rangle\frac{\partial X_i}{\partial F_k} \qquad (15.32)$$

Pero

$$\langle \delta\hat{X}_i\rangle = \langle \delta\hat{X}_j\rangle = 0 \qquad (15.33)$$

de donde

$$\langle \delta\hat{X}_i\,\delta\hat{X}_j\,\delta\hat{X}_k\rangle = -\,k\,\frac{\partial}{\partial F_k}\langle \delta\hat{X}_i\,\delta\hat{X}_j\rangle \qquad (15.34)$$

Según la ecuación 15.28 tenemos

$$\langle \delta\hat{X}_i\,\delta\hat{X}_j\,\delta\hat{X}_k\rangle = k^2\,\frac{\partial^2 X_i}{\partial F_j\,\partial F_k} \qquad (15.35)$$

La forma de la ecuación iterativa 15.32, que relaciona cada momento con los diversos momentos de orden inferior, se generaliza fácilmente para los momentos de orden cuarto y superiores. Análogamente a las ecuaciones 15.30-15.32, tenemos

$$\langle \delta\hat{X}_i\,\delta\hat{X}_j\,\delta\hat{X}_k\,\delta\hat{X}_l\rangle = -k\,\frac{\partial}{\partial F_l}\langle \delta\hat{X}_i\,\delta\hat{X}_j\,\delta\hat{X}_k\rangle - k\,\frac{\partial X_i}{\partial F_l}\langle \delta\hat{X}_j\,\delta\hat{X}_k\rangle -$$
$$- k\,\frac{\partial X_j}{\partial F_l}\langle \delta\hat{X}_i\,\delta\hat{X}_k\rangle - k\,\frac{\partial X_k}{\partial F_l}\langle \delta\hat{X}_i\,\delta\hat{X}_j\rangle \qquad (15.36)$$

y, por la ecuación 15.35,

$$\langle \delta\hat{X}_i\,\delta\hat{X}_j\,\delta\hat{X}_k\,\delta X_l\rangle = -k^3\,\frac{\partial^3 X_i}{\partial F_j\,\partial F_k\,\partial F_l} +$$
$$+ k^2\,\frac{\partial X_i}{\partial F_l}\frac{\partial X_j}{\partial F_k} + k^2\,\frac{\partial X_j}{\partial F_l}\frac{\partial X_i}{\partial F_k} + k^2\,\frac{\partial X_k}{\partial F_l}\frac{\partial X_i}{\partial F_j} \qquad (15.37)$$

Como casos especiales, que ilustran el resultado general anterior, consideraremos las fluctuaciones de energía de un sistema simple en contacto diatérmico con una fuente de calor pero confinado por paredes impermeables rígidas. En tal caso. el único momento de segundo orden es, según la ecuación 15.28,

$$\langle(\delta\hat{U})^2\rangle = -k\left(\frac{\partial U}{\partial(1/T)}\right)_{V,N_1,N_2,} \qquad (15.38)$$

o sea

$$\langle(\delta\hat{U})^2\rangle = kT^2\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N_1,N_2,\ldots} = kT^2 N c_v \qquad (15.39)$$

La desviación cüadrática media de la energía está regida en este caso por el calor específico a volumen constante.

Consideremos ahora que el mismo sistema está en contacto simultáneamente con fuentes de calor y volumen, de tal modo que tanto U como Vpueden fluctuar. Entonces

$$\langle(\delta\hat{U})^2\rangle = -k\left(\frac{\partial U}{\partial(1/T)}\right)_{P/T,N_1N_2,\ldots} = kT^2Nc_P - kT^2PV\alpha + kTP^2V\kappa_T \qquad (15.40)$$

$$\langle\delta\hat{U}\,\delta\hat{V}\rangle = -k\left(\frac{\partial V}{\partial(1/T)}\right)_{P/T,N_1,\ldots} = kT^2V\alpha - kTPV\kappa_T \qquad (15.41)$$

$$\langle(\delta\hat{V})^2\rangle = -k\left(\frac{\partial V}{\partial(P/T)}\right)_{1/T,N_1,\ldots} = -kT\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N_1\ldots} = kTV\kappa_T \qquad (15.42)$$

Comparando las ecuaciones 15.40 y 15.39, vemos que la fluctuación de cada parámetro depende de *todas* las fuentes con las cuales está en contacto el sistema. Los momentos de la fluctuación en cada caso están relacionados con magnitudes termodinámicas conocidas.

Como se ha mencionado anteriormente, una de las consecuencias de las fluctuaciones termodinámicas que se observan fácilmente es la dispersión de la luz por las fluctuaciones de densidad en un sistema fluido. En los problemas 15.4-4 a 15.4-7 se demuestra que la fracción de la intensidad luminosa dispersada por un sistema fluido de volumen total V_{total} es

$$\frac{I_{\text{dispersada}}}{I_0} = \frac{8\pi^3}{27\lambda_0^4}\,kT\kappa_T(\varepsilon - 1)^2(\varepsilon + 2)^2 \qquad (15.43)$$

donde λ_0 es la longitud de onda de la luz en el vacío y ε es la constante dieléctrica. Debido a la dependencia de λ_0^{-4}, la luz azul se dispersa mucho más fuertemente que la roja. El sol aparece rojo cuando está bajo en el horizonte debido a que la luz se dispersa selectivamente, dejando los rayos directos del sol deficiente en componente azul. Por otra parte, la luz difusa del cielo durante el día, compuesta por luz solar dispersada indirectamente, es predominantemente azul. El color del cielo es, pues, una prueba cotidiana de la existencia de las fluctuaciones termodinámicas.

Habiendo obtenido ya una expresión para la desviación cuadrática media, volveremos ahora a la cuestión de la «agudeza» o grado de curtosis de la función de distribución. Hemos supuesto que la distribución tiene un pico tan acusado que los valores medios pueden ser sustituidos por los valores más probables. Una medida conveniente de la agudeza de la distribución es la relación entre la anchura de la distribución y el valor medio. La anchura puede medirse por la *desviación típica* $\langle(\hat{X}_j - X_j)^2\rangle^{1/2}$. Así, pues, la agudeza viene medida por la pequeñez de la relación $\langle(\hat{X}_j - X_j)^2\rangle^{1/2}/X_j$. Según la ecuación 15.28, vemos que este cociente es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de los parámetros extensivos. Por

consiguiente, la distribución se hace tanto más aguda cuanto mayor es el tamaño del sistema. Para un sistema macroscópico, la distribución es efectivamente muy aguda, como puede comprobarse insertando cualquiera de las ecuaciones 15.39-15.42 en el cociente anterior y eligiendo valores razonables para los parámetros que intervienen en él.

Problemas—Sección 15.4

15.4-1. Un subsistema de N moles, definido conceptualmente en el seno de un gran sistema constituido por un gas ideal puro, sufre fluctuaciones de energía y de volumen. El sistema total se halla a la temperatura de 0 °C y la presión de 1 atm. ¿Cuál tiene que ser la magnitud de N para que la desviacion típica de la energía sea el 1 por 100 de la energía media del subsistema?

15.4-2. ¿Cuál es el orden de magnitud de la desviacion cuadratica media del volumen en una muestra metálica típica cuyo volumen medio es igual a 1 cm^3? La muestra se encuentra a la temperatura ambiente y a la presión atmosférica.

15.4-3. Considérese un pequeño volumen V en el interior de un sistema simple de dos componentes. Sea $x_1 = N_1/(N_1 + N_2)$, donde N_1 y N_2 son los números de moles dentro de V. Demuéstrese que

$$N^2\langle(\delta\hat{x}_1)^2\rangle = \langle(\delta\hat{N}_1)^2\rangle - 2x_1\langle\delta\hat{N}_1\,\delta\hat{N}\rangle + x_1^2\langle(\delta\hat{N})^2\rangle$$

y calcúlese la desviación cuadrática media de la concentración, $\langle(\delta\hat{x}_1)^2\rangle$

15.4-4. Considérese una pequeña cantidad de materia, constituida por un número fijo N de moles, cn un gran sistema fluido. Sea ρ_N la densidad media de estos N moles, es decir, la masa dividida por el volumen. Demuéstrese que la ecuación 15.42 implica que las fluctuaciones de densidad son

$$\frac{\langle(\delta\hat{\rho}_N)^2\rangle}{\rho_N{}^2} = + \frac{kT\kappa_T}{V}$$

donde V es el volumen medio de los N moles

15.4-5. Recordando que k = R/N_A, donde N_A es el número de Avogadro, demuéstrese que las fluctuaciones de densidad de un gas ideal vienen dadas por

$$\frac{\langle(\delta\hat{\rho}_N)^2\rangle}{\rho_N{}^2} = \frac{1}{NN_A}$$

esto es, que la desviación cuadrática media relativa de la densidad es el inverso del número de moléculas del subsistema.

15.4-6. Demuéstrese que la desviación cuadrática media relativa de la densidad de 10^{-3} g de aire a la temperatura y presión ambientes es despreciable. Considérese el aire como gas ideal.

Demuéstrese que la desviación cuadrática media relativa de la densidad de 2 x 10^{-16} g de aire a la temperatura y presión ambientes es aproximadamente 0,1 por 100.

Demuéstrese que el volumen medio de las muestras mencionadas es aproximadamente $\frac{2}{3}$ cm^3 en el primer caso, e igual al cubo de la longitud de onda de la luz visible en el segundo.

15.4-7. La constante dieléctrica ε de un fluido varia con la densidad según la relación

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = A\rho$$

en la que A es una constante. Demuéstrese que las fluctuaciones de la constante dieléctrica de una pequeña cantidad de N moles de materia en un gran sistema son

$$\langle(\delta\hat{\varepsilon})^2\rangle = \frac{kT\kappa_T}{9V}(\varepsilon - 1)^2(\varepsilon + 2)^2$$

siendo V el volumen medio de los N moles

15.4-8. Si una radiación luminosa de intensidad I_0 incide sobre una región de volumen V, la cual tiene una diferencia $\delta\hat{\varepsilon}$ de constante dieléctrica con respecto a su entorno medio, la intensidad de la luz I_θ dispersada en un ángulo θ y a una distancia r es

$$I_\theta = \frac{\pi^2 V^2(\delta\hat{\varepsilon})^2}{2\lambda_0^4} I_0 \frac{1 + \cos^2\theta}{r^2}$$

donde λ_0 es la longitud de onda en el vacío de la luz incidente. Esta expresión se conoce como dispersión de Rayleigh.

En un fluido, cada pequeño volumen V produce una dispersión incoherente, y la intensidad total dispersada es la misma que las intensidades dispersadas desde cada región.

Según el problema 15.4-7 tenemos

$$V^2\langle(\delta\hat{\varepsilon})^2\rangle = \tfrac{1}{9}kT\kappa_T(\varepsilon - 1)^2(\varepsilon + 2)^2 V$$

y, sumando esta cantidad para el fluido total, se encuentra

$$\Sigma V^2\langle(\delta\hat{\varepsilon})^2\rangle = \tfrac{1}{9}kT\kappa_T(\varepsilon - 1)^2(\varepsilon + 2)^2 V_{total}$$

donde V_{total} es el volumen total del fluido. Por consiguiente, la intensidad total dispersada en un ángulo θ y a una distancia r del sistema dispersante es

$$I_\theta = \frac{\pi^2}{18}\frac{kT\kappa_T}{\lambda_0^4}(\varepsilon - 1)^2(\varepsilon + 2)^2 I_0 V_{total}\frac{1 + \cos^2\theta}{r^2}$$

Integrando sobre la superficie total de una esfera, demuéstrese que la intensidad total dispersada es

$$I_{dispersada} = \frac{8\pi^3}{27\lambda_0^4} kT\kappa_T(\varepsilon - 1)^2(\varepsilon + 2)^2 I_0 V_{total}$$

15.5 Una forma alternativa para los momentos de segundo orden

Las derivadas con las que están relacionadas los momentos de segundo orden por la ecuación 15.28 son muy similares a las derivadas encontradas en la teoría de la estabilidad. De hecho, la derivada de la ecuación 15.28 es justamente la expresión análoga en la representación entrópica a la derivada de la ecuación 9.54. Para expresar mas explícitamente esta analogía, adoptaremos la notación S^s para la transformada de Legendre $S[F_0, \ldots, F_s]$:

$$S^s \equiv S[F_0, \ldots, F_s] \tag{15.44}$$

Entonces, si ni J ni k son mayores que s,

$$S^s_{jk} \equiv \frac{\partial^2 S^s}{\partial F_j\, \partial F_k} = -\frac{\partial X_k}{\partial F_j} = -\frac{\partial X_j}{\partial F_k} \tag{15.45}$$

Por comparación con la ecuación 15.28, tenemos

$$\langle \delta\hat{X}_j\, \delta\hat{X}_k \rangle = -kS^s_{jk} \tag{15.46}$$

La ecuación 15.45 es la forma convencional en la que se expresan mas frecuentemente los momentos de segundo orden.

Podemos indicar también, de pasada, que la cantidad S^s_{jk} puede describirse en lenguaje matricial por los métodos del apéndice G. Si S_{jk} es el elemento j, k de una matriz $(s + 1)$ por $(s + 1)$, entonces S^s_{jk} es el elemento j, k de la matriz inversa.

Refiriéndonos de nuevo a la primera de las ecuaciones 9.54, recordemos que $|\psi^s_{jk}| \to \infty$ en un punto crítico. Es evidente que el análisis de los puntos críticos podría repetirse en la representación entrópica, obteniéndose entonces

$$|S^s_{jk}| \to \infty \tag{15.47}$$

en los puntos críticos. Por tanto, aunque las fluctuaciones termodinámicas son generalmente pequeñas, ***se hacen enormes cerca de los puntos criticos.***

En un sistema estable, una fluctuación conduce a una fuerza recuperadora grande para una fluctuación pequeña. En cambio, en un punto crítico las fluctuaciones pequeñas no inducen fuerzas recuperadoras, y crecen hasta hacerse muy grandes antes de verse limitadas por las fuerzas recuperadoras. Las fluctuaciones en los sistemas estables y en los críticos son análogas a los movimientos brownianos de una particula ligada a un resorte rígido y de una particula libre, respectivamente.

Un problema clásico que desempeñó un papel importante en el desarrollo histórico de la teoría de las fluctuaciones termodinámicas es la opalescencia crítica. En el punto crítico, las fluctuaciones de volumen de cualquier porción pequeña de un fluido se hacen enormes. Esto es, el fluido experimenta grandes fluctuaciones de densidad de un punto a otro. Un rayo de luz que atraviese tal fluido se dispersa fuertemente, y la luz dispersada confiere al fluido una apariencia opalescente. La teoría de la opalescencia crítica deriva de la ecuación 15.43, unida a la observación de que κ_T es formalmente divergente (y de hecho se hace muy grande) en el punto crítico.

15.6 Distribución de Gauss asociada

Los momentos de los parametros extensivos fluctuantes fueron calculados por primera vez por Einstein en 1910. El método de Einstein fue un método aproximado, que casualmente da resultados correctos para los momentos de segundo orden, pero que da resultados inexactos para los momentos de orden superior. No obstante, el método es intrínsecamente interesante, analíticamente sencillo e intuitivamente revelador.

En el método de Einstein se hace un desarrollo en serie del argumento de la exponencial en W (ecuacion 15.1) y se desprecian los términos de orden superior al segundo, obteniéndose de este modo una forma analítica aproximada y sencilla para W. La distribución se convierte en una *distribución de Gauss de* $(s + 1)$ *dimensiones.* una forma muy estudiada en estadística elemental. El cálculo de los momentos de dicha distribución no es trivial, pero al menos es estándar.

Desarrollaremos $\hat{S}$. alrededor del valor de equilibrio S, en potencias de las desviaciones $\delta\hat{X}_k = \hat{X}_k - X_k$:

$$\hat{S} = S + \sum_0^s F_k\, \delta\hat{X}_k + \frac{1}{2}\sum_0^s\sum_0^s S_{jk}\, \delta\hat{X}_j\, \delta\hat{X}_k + \cdots \tag{15.48}$$

Introduciendo la ecuacion 15.48 en la 15.1 y recordando que $S[F_0, \ldots, F_s] = S - \sum_0^s F_k X_k$, encontramos

$$W = \Omega_0 \exp\left(\frac{1}{2k}\sum_0^s\sum_0^s S_{jk}\, \delta\hat{X}_j\, \delta\hat{X}_k + \cdots\right) \tag{15.49}$$

Si despreciamos los términos de orden superior, cambiaremos la constante de normalización Ω_0, con lo que tendremos *aproximadamente*

$$W = \Omega_1 \exp\left(\frac{1}{2k}\sum_0^s\sum_0^s \mathrm{S}_{jk}\, \delta\hat{X}_j\, \delta\hat{X}_k\right) \tag{15.50}$$

Dejaremos para un problema la demostración de que esta función de distribución de Gauss aproximada predice los momentos de segundo orden correctamente, tal como los da la ecuación 15.46, pero no predice con exactitud los momentos de orden tercero y superiores. Por el hecho de que da correctamente los momentos de segundo orden, y por ser éstos los momentos de interés físico fundamental, la distribución de Gauss se utiliza ampliamente en la teoría de las fluctuaciones termodinámicas.

Problemas—Sección 15.6

15.6-1. Para calcular los momentos de fluctuación de la distribución aproximada de Gauss (ecuación 15.50), definase una magnitud $\delta\hat{F}_k$ por

$$\delta\hat{F}_k = \sum_0^s S_{jk}\, \delta\hat{X}_j \tag{a}$$

para la cual la ecuación inversa es

$$\delta\hat{X}_j = \sum_0^r S^s_{kj}\,\delta\hat{F}_k \qquad (b)$$

Primero demuéstrese que

$$\delta\hat{F}_k = k\,\frac{\partial \ln W}{\partial\delta\hat{X}_k} \qquad (c)$$

Sea ahora ϕ una función de la forma

$$\phi \equiv (\delta\hat{X}_0)^{n_0}(\delta\hat{X}_1)^{n_1}\cdots(\delta\hat{X}_s)^{n_s} \qquad (d)$$

en la que las n_j son números enteros no negativos. Utilizando el resultado demostrado más arriba, demuéstrese que

$$\langle\phi\,\delta\hat{F}_k\rangle = -k\left\langle\frac{\partial\phi}{\partial\delta\hat{X}_k}\right\rangle = -kn_k\langle\phi/\delta\hat{X}_k\rangle \qquad (e)$$

Considérese ahora la magnitud $\langle\phi\delta\hat{X}_k\rangle$ y, empleando las ecuaciones *(b)* y *(e)*, demuéstrese que

$$\langle\phi\,\delta\hat{X}_k\rangle = -k\sum_0^s S^s_{jk}n_j\langle\phi/\delta\hat{X}_j\rangle \qquad (f)$$

Por último, demuéstrese que si $\phi = 1$ se obtiene $\langle\delta\hat{X}_k\rangle = 0$, que si $\phi = \delta\hat{X}_j$ se obtiene la ecuación 15.47, y que otras elecciones de ϕ permiten el cálculo de los momentos de orden superior.

16

Termodinámica irreversible

16.1 Observaciones generales

A pesar de lo útil que ha demostrado ser la caracterización de los estados de equilibrio por la teoría de la termostática, debe admitirse que nuestro interés fundamental se enfoca con más frecuencia hacia los procesos que hacia los estados. En biología, particularmente, es el proceso vital el que atrae nuestra imaginación, más que el estado de equilibrio final hacia el cual se encamina inevitablemente todo organismo. La termostática facilita dos métodos que nos permiten inferir cierta información limitada acerca de los procesos, pero ambos métodos son indirectos y proporcionan unos resultados muy pobres. En primer lugar, estudiando los estados de equilibrio inicial y final, es posible algunas veces aislar un proceso y luego determinar el efecto del proceso en su totalidad. En segundo lugar, si cierto proceso se produce con lentitud *extremada*, podemos compararlo con un proceso cuasiestático, idealizado y no físico. Pero ninguno de estos métodos se enfrenta al problema central de las *velocidades* de los procesos físicos reales.

La rama de la termodinámica que se ocupa de las velocidades de los procesos físicos es la teoría de la *termodinámica irreversible.*

Dos postulados básicos sustentan la mecánica estadística del equilibrio. El primero se refiere a la existencia de un número enorme de estados atómicos, entre los cuales ocurren transiciones espontáneas continuas en el curso de una observación macroscópica. El segundo es la suposición de igual probabilidad a priori de cada uno de los estados atómicos. De estas hipótesis extremadamente generales se sigue toda la teoría general de la mecánica estadística, que culmina en los teoremas que, a su vez, constituyen los postulados de la termostática. Debido a la naturaleza general de los postulados, las predicciones de la termostática son también generales. No se predicen los valores numéricos de calores específicos, compresibilidades, etc., pero sí ciertas relaciones generales entre estas magnitudes.

La teoría de la mecánica estadística del no equilibrio está basada en los dos postulados de la teoría del equilibrio, más el postulado adicional de la *simetría de las leyes físicas en el tiempo.* Este postulado adicional establece que *todas las leyes*

de la física permanecen inalteradas si el tiempo t se reemplaza por su opuesto $-t$ y si simultáneamente el campo magnético $\mathbf{H}_e$ se reemplaza por su opuesto $-\mathbf{H}_e$.

De los postulados generales de la mecánica estadística del no equilibrio deriva una extensa teoría que culmina en varios teoremas, los cuales, a su vez, constituyen los postulados de la termodinámica irreversible. De estos se deducen teoremas termodinámicos de naturaleza general, que expresan relaciones entre diversas magnitudes dinámicas.

El primero de tales resultados fue el teorema de reciprocidad de Onsager, que expresa una cierta simetria en la respuesta de dos procesos que ocurren simultáneamente. Otro resultado es el teorema de fluctuación-disipación de H. Callen y T. Welton, que expresa una relación entre la respuesta irreversible y las fluctuaciones de equilibrio. Otros teoremas relativos a las fluctuaciones durante un proceso irreversible, y que implican ampliaciones a procesos no lineales, han sido desarrollados por W. Bernard y H. Callen y por M. Lax.

A pesar del número considerable de resultados de la termodinámica del no equilibrio, el resultado de mayor importancia en la práctica es, con mucho, el teorema de la reciprocidad de Onsager. Por consiguiente, limitaremos nuestra atención a este teorema exclusivamente. En la sección 16.5 indicaremos cómo está relacionado este teorema con el postulado fundamental de la simetría en el tiempo.

16.2 Afinidades y flujos

Como preparación para nuestro estudio del teorema de Onsager, definiremos ciertas magnitudes que describen de manera apropiada los procesos irreversibles. Básicamente, se requieren dos tipos de parámetros: uno, para describir la «fuerza» que impulsa un proceso, y el otro, para describir la respuesta a dicha fuerza.

Los procesos de interés más general se producen en sistemas continuos, tales como el flujo de energía en una barra con un gradiente continuo de temperatura. Sin embargo, para sugerir la manera más adecuada de seleccionar los parametros en tales sistemas continuos, consideraremos primero el caso relativamente simple de un sistema discreto. Un proceso típico en un sistema discreto podría ser el flujo de energía de un subsistema homogéneo a otro a través de una separación diatérmica infinitamente delgada.

Consideremos un sistema compuesto constituido por dos subsistemas. Un parámetro extensivo tiene valores X_k y X'_k en los dos subsistemas, y la condición de cierre exige que

$$X_k + X_k' = X_k^\circ \tag{16.1}$$

donde X_k° es una constante. Si X_k y X'_k no están ligados, sus valores de equilibrio están determinados por la anulación de la magnitud

$$\mathscr{F}_k \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial X_k}\right)_{X_k^\circ} = \left(\frac{\partial(S+S')}{\partial X_k}\right)_{X_k^\circ} = \frac{\partial S}{\partial X_k} - \frac{\partial S'}{\partial X'_k} = F_k - F'_k \tag{16.2}$$

Así, si $\mathscr{F}_k$ es cero, el sistema está en equilibrio, pero si $\mathscr{F}_k$ es diferente de cero tiene lugar un proceso irreversible, que lleva el sistema hacia el estado de equilibrio. La magnitud $\mathscr{F}_k$, que es la diferencia entre los parámetros intensivos en la representación entrópica, actúa como una ((fuerza generalizada)) que «impulsa» el proceso. Tales fuerzas generalizadas se denominan *afinidades.*

Precisando más, consideremos dos sistemas separados por una pared diatérmica, y sea X_k la energía U. Entonces, la afinidad es

$$\mathscr{F}_k = \frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \tag{16.3}$$

No pasa calor alguno a través de la pared diatérmica si la diferencia entre las inversas de las temperaturas se anula. En cambio, una diferencia no nula de las inversas de las temperaturas, que actúa como una fuerza generalizada, activa un intercambio de calor entre los subsistemas.

De modo análogo, si X_k es el volumen, la afinidad $\mathscr{F}_k$ es $[P/T - (P'/T')]$, y si X_k es un número de moles, la afinidad asociada es $[\mu_k'/T' - (\mu_k/T)]$.

La respuesta a la fuerza aplicada la caracterizaremos por la velocidad de cambio del parámetro extensivo X_k. El *flujo* J_k se define entonces por

$$J_k \equiv \frac{dX_k}{dt} \tag{16.4}$$

Por consiguiente, el flujo se anula si se anula la afinidad, y una afinidad diferente de cero conduce a un flujo diferente de cero. Es la relación entre flujos y afinidades lo que caracteriza las velocidades de los procesos irreversibles.

La identificación de las afinidades en un tipo particular de sistema suele resultar más cómoda cuando se considera la velocidad de producción de entropía. Derivando la entropía $S(X_0, X_1, \ldots)$ con respecto al tiempo, tenemos

$$\frac{dS}{dt} = \sum_k \frac{\partial S}{\partial X_k}\frac{dX_k}{dt} \tag{16.5}$$

o sea

$$\dot{S} = \sum_k \mathscr{F}_k J_k \tag{16.6}$$

Así, *la velocidad de producción de entropia es la suma de los productos de cada flujo por su afinidad asociada.*

La ecuación de producción de entropía es particularmente útil para extender la definición de las afinidades a sistemas continuos en lugar de a sistemas discretos. Si fluye calor desde un subsistema homogéneo a otro, a través de una separación diatérmica infinitamente delgada, la fuerza generalizada es la diferencia $[1/T - (1/T')]$; pero si el calor fluye a lo largo de una varilla metálica, en la que la temperatura varía de modo continuo, es dificil aplicar nuestra definición previa de

afinidad. No obstante. podemos calcular la velocidad de producción de entropía, y de este modo podremos identificar la afinidad.

Tomando como guía las consideraciones precedentes, dedicaremos ahora nuestra atención a los sistemas continuos. Consideremos un sistema tridimensional en el que tienen lugar flujos de energía y de materia, impulsados por fuerzas apropiadas. Como flujos, elegiremos las componentes de los vectores densidades de corriente de energía y de materia. Así, asociados con la energía U, tenemos los tres flujos de energía J_{ox}, J_{oy}, J_{oz}. Estas magnitudes son las componentes x, y y z del vector densidad de corriente $\mathbf{J}_l$. Por definición. el módulo de $\mathbf{J}_o$ es la cantidad de energía que fluye a través del área unidad en la unidad de tiempo, y la dirección de $\mathbf{J}_o$ es la dirección de este flujo de energía. Análogamente, la densidad de corriente $\mathbf{J}_k$ puede describir el flujo de un componente químico particular por unidad de área y de tiempo; las componentes J_{kx}, J_{ky} y J_{kz} son los flujos.

Para identificar las afinidades, trataremos de escribir la velocidad de producción de entropía en una forma análoga a la ecuación 16.6.

Un problema que se presenta inmediatamente es el de definir la entropia en un sistema que no se encuentra en equilibrio. Este problema se resuelve formalmente como sigue.

Asociemos a cualquier región infinitesimal una entropía local $S(X_0, X_1, \ldots)$, donde, ***por definición, la dependencia funcional de S con respecto a los parámetros extensivos locales*** $X_0, X_1, \ldots$ ***se considera idéntica a la dependencia en el equilibrio.*** Esto es, adoptaremos simplemente la ecuación fundamental del equilibrio para asociar una entropía local a los parámetros locales X_0, $X_1 \ldots$. Entonces

$$dS = \sum_k F_k \, dX_k \tag{16.7}$$

o bien, tomando todas las cantidades por unidad de volumen,*

$$ds = \sum_k F_k \, dx_k \tag{16.8}$$

El sumatorio de esta ecuación omite el término correspondiente al volumen y, por consiguiente, tiene un término menos que la ecuación 16.7.

Nuevamente, se toma como parámetro intensivo local F_k ***la misma función de los parámetros extensivos locales que debería considerarse en el equilibrio.*** Dicho sea de paso, a este convenio se debe el que podamos hablar de la variación continua de la temperatura en una barra, a pesar del hecho de que la termostática implica la existencia de temperatura únicamente en los sistemas en equilibrio.

La ecuación 16.7 sugiere inmediatamente una definición razonable de la ***densidad de corriente de*** *entropía* $\mathbf{J}_l$:

$$\mathbf{J}_S = \Sigma F_k \mathbf{J}_k \tag{16.9}$$

* Debe observarse que en el resto de este capitulo utilizaremos letras minúsculas para indicar los parametros extensivos ***por unidad de volumen*** en lugar de ***por mol.***

donde $\mathbf{J}_k$ es la densidad de corriente del parámetro extensivo X_k. La magnitud del flujo de entropía $\mathbf{J}_S$ es la entropía transportada a través de la unidad de área por unidad de tiempo.

La velocidad de producción local de entropía es igual a la entropía que abandona la región, más la velocidad de aumento de entropía en la propia región. Si $\dot{s}$ designa la velocidad de producción de entropía por unidad de volumen y $\partial s/\partial t$ designa el aumento de entropía por unidad de volumen, entonces

$$\dot{s} = \frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_S \tag{16.10}$$

Los diversos parametros extensivos no pueden producirse ni destruirse, luego las ecuaciones de continuidad correspondientes a estos parámetros se convierten en

$$0 = \frac{\partial x_k}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_k \tag{16.11}$$

Ahora estamos preparados para calcular S explícitamente y, por tanto, para identificar las afinidades en los sistemas continuos.

El primer término de la ecuación 16.10 se calcula fácilmente a partir de la ecuación 16.8:

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \sum_k F_k \frac{\partial x_k}{\partial t} \tag{16.12}$$

El segundo término de la ecuación 16.10 se calcula tomando la divergencia de la ecuación 16.9:

$$\nabla \cdot \mathbf{J}_S = \nabla \cdot \left(\sum_k F_k \mathbf{J}_k \right) = \sum_k \nabla F_k \cdot \mathbf{J}_k + \sum_k F_k \nabla \cdot \mathbf{J}_k \tag{16.13}$$

Así, la ecuación 16.10 se convierte en

$$\dot{s} = \sum_k F_k \frac{\partial x_k}{\partial t} + \sum_k \nabla F \cdot \mathbf{J}_k + \sum_k F_k \nabla \cdot \mathbf{J}_k \tag{16.14}$$

Finalmente, por la ecuación 16.11, se observa que los términos primero y tercero se anulan. dando

$$\dot{s} = \sum_k \nabla F_k \cdot \mathbf{J}_k \tag{16.15}$$

Aunque la afinidad se define como la diferencia entre los parámetros intensivos en la representación entrópica para sistemas discretos, es el gradiente de los parámetros intensivos de la representación entrópica en los sistemas continuos.

Si $\mathbf{J}_{oz}$ designa la componente z de la densidad de corriente de energía, la afinidad

asociada $\mathscr{F}_{0z}$ es $\nabla_z(1/T)$, es decir, la componente z del gradiente de la inversa de la temperatura. Y si $\mathbf{J}_k$ designa la densidad de corriente del k-simo número de moles (el número de moles del componente k que fluye a través de la unidad de área por segundo), la afinidad asociada con J_{kz} es $\mathscr{F}_{kz} = -\nabla_z\left(\frac{\mu_k}{T}\right)$.

16.3 Sistemas markoffianos

Para ciertos sistemas, los flujos en un instante dado dependen solamente de los valores de las afinidades en dicho instante. A tales sistemas les llamamos *markoffianos*, aceptando la terminología de la teoría de los procesos aleatorios, y limitaremos nuestra atención a este tipo de sistemas.

Para un sistema no markoffiano, los flujos pueden depender de los valores de las afinidades en instantes anteriores, así como de sus valores en el momento presente. En el caso eléctrico, una resistencia pura es un sistema markoffiano, mientras que un circuito con capacitancia o inductancia es no markoffiano. Un sistema no markoffiano posee ((memoria)).

Aunque podría parecer que la restricción a los sistemas markoffianos es una restricción muy severa, de hecho se encuentra en la práctica que la mayoría de los sistemas interesantes, aparte los sistemas eléctricos, son markoffianos. La ampliación de la teoría a los sistemas no markoffianos, que no presentaremos aquí, ha sido más importante por su elucidación de principios que por su aplicación a sistemas reales.

Para un sistema markoffiano, por definición, cada flujo local depende únicamente de las afinidades locales instantáneas y de los parámetros intensivos locales. Esto es, prescindiendo de los índices que designan componentes vectoriales,

$$J_k = J_k(\mathscr{F}_0, \mathscr{F}_1, \ldots, \mathscr{F}_j, \ldots; F_0, F_1, \ldots, F_j, \ldots) \tag{16.16}$$

Así, la densidad de corriente del número de moles local del componente k-simo depende del gradiente de la inversa de la temperatura, de los gradientes de μ_j/T para cada componente y de los valores locales de la temperatura, de la presión, etc. Debe observarse que no suponemos que cada flujo depende únicamente de su propia afinidad, sino que cada flujo depende de *todas* las afinidades. Es cierto que cada flujo tiende a depender más acusadamente de su propia afinidad asociada, pero la dependencia adicional de un flujo con respecto a otras afinidades es la fuente de algunos de los fenómenos más interesantes en el campo de la irreversibilidad.

Es sabido que cada flujo J_k se anula cuando se anulan las afinidades, por lo que podemos desarrollar J_k en potencias de las afinidades sin ningún término constante:

$$J_k = \sum_j L_{jk}\mathscr{F}_j + \frac{1}{2!}\sum_i\sum_j L_{ijk}\mathscr{F}_i\mathscr{F}_j + \cdots \tag{16.17}$$

donde

$$L_{jk} = \left(\frac{\partial J_k}{\partial \mathscr{F}_j}\right)_0 \tag{16.18}$$

Y

$$L_{ijk} = \left(\frac{\partial^2 J_k}{\partial \mathscr{F}_i\,\partial \mathscr{F}_j}\right)_0 \tag{16.19}$$

Las funciones L_{jk} se denominan *coeficientes cinéticos. Son funciones de los parámetros intensivos locales*:

$$L_{jk} = L_{jk}(F_0, F_1, \ldots) \tag{16.20}$$

Las funciones L_{ijk} reciben el nombre de *coeficientes cinéticos de segundo orden, y* son también funciones de los parámetros intensivos locales. Se definen análogamente coeficientes cinéticos de tercer orden y de órdenes superiores.

Para los fines del teorema de Onsager, que estamos a punto de enunciar, es conveniente adoptar una notación que exhiba la dependencia funcional de los coeficientes cinéticos con respecto a un campo magnético aplicado externamente $\mathbf{H}_e$, suprimiendo la dependencia con respecto a los restantes parámetros intensivos:

$$L_{jk} = L_{jk}(\mathbf{H}_e) \tag{16.21}$$

El teorema de Onsager establece que

$$L_{jk}(\mathbf{H}_e) = L_{kj}(-\mathbf{H}_e) \tag{16.22}$$

Es decir, *el valor del coeficiente cinético L_{jk} medido en un campo magnético externo $\mathbf{H}_e$ es idéntico al valor de L_{kj} medido en el campo magnético opuesto $-\mathbf{H}_e$.*

El teorema de Onsager establece una simetría entre el efecto lineal de la afinidad *j* sobre el flujo k y el efecto lineal de la afinidad k sobre el flujo *j* cuando estos efectos se miden en campos magnéticos opuestos.

16.4 Procesos lineales

Se presenta una situación de gran interés práctico si las afinidades son tan pequeñas que pueden despreciarse todos los términos de orden superior al primero en la ecuación 16.17. Un proceso que pueda describirse adecuadamente por las ecuaciones truncadas aproximadas

$$J_k = \sum_j L_{jk}\mathscr{F}_j \tag{16.23}$$

se denomina proceso *lineal* de Markoff. Para el análisis de tales procesos, el teorema de Onsager es una herramienta particularmente poderosa.

Puede parecer sorprendente que un número tan grande de procesos físicos interesantes sean lineales. Pero las afinidades que encontramos comúnmente en el laboratorio son muy pequeñas en el sentido de la ecuación 16.17, y por consiguiente admitimos que generalmente nos hallamos ante sistemas que se desvían sólo ligeramente del equilibrio.

Fenomenológicamente, se encuentra que el flujo de energía en un cuerpo térmicamente conductor es proporcional al gradiente de temperatura. Designando la densidad de corriente de energía por $\mathbf{J}_o$, la vía experimental nos da la ley lineal

$$\mathbf{J}_o = -\kappa \, \nabla T \tag{16.24}$$

en la que κ es la conductividad térmica del cuerpo. Podemos escribir esto en la forma más apropiada

$$\mathbf{J}_{oz} = \kappa T^2 \, \nabla_z \left(\frac{1}{T}\right) \tag{16.25}$$

y análogamente para las componentes x e y, y vemos que (κT^2) es el coeficiente cinético. La ausencia de términos de orden superior, tales como $[\nabla(1/T)]^2$ y $[\nabla(1/T)]^3$, en la ley fenomenológica demuestra que los gradientes de temperatura empleados corrientemente son pequeños en el sentido de la ecuación 16.17.

La ley de Ohm de la conducción eléctrica y la ley de Fick de la difusión son otras leyes fenomenológicas lineales que demuestran que, para los valores comunes de las afinidades en estos procesos, los términos de orden superior son despreciables. Por el contrario, tanto la región lineal como la región no lineal pueden darse fácilmente en los sistemas químicos, dependiendo de las desviaciones de las concentraciones molares con respecto a sus valores de equilibrio. Aunque la clase de procesos lineales es suficientemente común para merecer una atención especial, no es en absoluto completa, y, contrariamente a lo que se suele afirmar, el teorema de Onsager no está restringido a esta clase especial de sistemas.

16.5 Bases estadísticas de la reciprocidad de Onsager

La reciprocidad de Onsager se ha establecido sin demostración en las secciones anteriores. En el capítulo 17 se hacen aplicaciones de la misma. En esta sección indicaremos la relación de la reciprocidad de Onsager con el principio fundamental de simetría de las leyes físicas con respecto al tiempo.

Consideremos un sistema en equilibrio, y fijemos nuestra atención en las fluctuaciones espontáneas, como en el capítulo 15. Consideremos, en particular, un momento de correlación tal como

$$\langle \delta\hat{X}_j \, \delta\hat{X}_k(\tau) \rangle \tag{16.26}$$

que es el valor medio del producto de la desviación $\delta\hat{X}_j$ por la desviación $\delta\hat{X}_k$, siendo observada esta última un tiempo τ después que la primera. Admitiendo, por simplificar, que no existe campo magnético alguno aplicado, el principio de simetría en el tiempo exige que el momento de correlación (16.26) permanezca inalterado si sustituimos τ por $-\tau$:

$$\langle \delta\hat{X}_j \, \delta X_k(\tau) \rangle = \langle \delta\hat{X}_j \, \delta\hat{X}_k(-\tau) \rangle \tag{16.27}$$

o bien, puesto que sólo tienen importancia los tiempos relativos en los dos factores,

$$\langle \delta\hat{X}_j \, \delta\hat{X}_k(\tau) \rangle = \langle \delta\hat{X}_j(\tau) \, \delta\hat{X}_k \rangle \tag{16.28}$$

Si restamos ahora $\langle \delta\hat{X}_j \, \delta\hat{X}_k \rangle$ de ambos miembros de la ecuación y dividimos por τ, tendremos

$$\left\langle \delta\hat{X}_j \frac{\delta\hat{X}(\tau) - \delta\hat{X}_k}{\tau} \right\rangle - \left\langle \frac{\delta\hat{X}_j(\tau) - \delta\hat{X}_j}{\tau} \, \delta\hat{X}_k \right\rangle \tag{16.29}$$

En el límite, cuando $\tau \to 0$, podemos escribir la ecuación anterior en términos de las derivadas con respecto al tiempo:

$$\langle \delta\hat{X}_j \, \delta\dot{\hat{X}}_k \rangle = \langle \delta\dot{\hat{X}}_j \, \delta\hat{X}_k \rangle \tag{16.30}$$

Ahora bien, *supongamos* que el amortiguamiento de una fluctuación $\delta\dot{X}_k$ está regido por la *mismas* leyes dinámicas lineales que rigen los procesos macroscópicos:

$$\delta\dot{\hat{X}}_k = \sum_i L_{ik} \, \delta\hat{\mathscr{F}}_i \tag{16.31}$$

Introduciendo estas ecuaciones en la 16.30 se obtiene

$$\sum_i L_{ik} \langle \delta\hat{X}_j \, \delta\hat{\mathscr{F}}_i \rangle = \sum_i L_{ij} \langle \delta\hat{\mathscr{F}}_i \, \delta\hat{X}_k \rangle \tag{16.32}$$

Ahora bien, demostraremos más adelante, por los métodos del capítulo 15, que

$$\langle \delta\hat{X}_j \, \delta\hat{\mathscr{F}}_i \rangle = \begin{cases} -k & \text{si} \quad i = j \\ 0 & \text{si} \quad i \neq j \end{cases} \tag{16.33}$$

donde k es la constante de Boltzmann. Entonces, la ecuacion 16.32 se convierte en

$$L_{ij} = L_{ji}. \tag{16.34}$$

que es el teorema de Onsager en ausencia de campo magnético.

Para completar la prueba, demostraremos ahora la ecuacion 16.33. Según la ecuación 15.1, podemos escribir la función de distribución para las fluctuaciones espontáneas en la forma

$$W = \boldsymbol{\Omega} \exp \frac{1}{\boldsymbol{k}} \left(\delta\hat{S} - \sum_0^s F_k \, \delta\hat{X}_k\right) \tag{16.35}$$

Combinando esta expresión con la ecuación 15.4 se llega a

$$W\,\delta\hat{\mathscr{F}}_i = k\,\frac{\partial W}{\partial \delta \hat{X}_i} \tag{16.36}$$

Consideremos ahora el valor medio de la ecuación 16.33

$$\langle \delta\hat{X}_j\,\delta\hat{\mathscr{F}}_i\rangle = \int \delta\hat{X}_j\,\delta\hat{\mathscr{F}}_i\,W\,d\delta\hat{X}_1\,d\delta\hat{X}_2\cdots \tag{16.37}$$

$$= k\int \delta\hat{X}_j\,\frac{\partial W}{\partial\delta\hat{X}_i}\,d\delta\hat{X}_1\,d\delta\hat{X}_2\cdots \tag{16.38}$$

Si $i \neq j$, la integral sobre $d\delta\hat{X}_i$ se anula en ambos límites. Si $i = j$, integramos por partes, obteniendo fácilmente el resultado 16.33. Una deduccion más fácil de la ecuación 16.33 se obtiene utilizando la distribución aproximada de Gauss de la sección 15.6, en lugar de la distribución rigurosa empleada más arriba. Tal deducción alternativa se da esencialmente en el problema 15.6-1.

Nuestra deduccion de la reciprocidad de Onsager es la dada por el propio Onsager. La ampliación al caso en que está presente un campo magnético es muy sencilla. Sin embargo, no es fácil justificar la suposición de que las leyes dinámicas macroscópicas pueden aplicarse al amortiguamiento de una fluctuación espontánea. La justificación de esta hipótesis exige un análisis de mecánica estadística bastante profundo, por lo que esta sección debe considerarse como una demostración de su credibilidad y no como una deducción de mecánica estadística.

17

Efectos termoeléctricos y termomagnéticos

17.1 Ecuaciones dinámicas

Como aplicación del teorema de Onsager, vamos a estudiar los efectos termoeléctricos y termomagnéticos, los cuales son fenómenos asociados al flujo simultáneo de corriente eléctrica y calor en un sistema. Estos fenómenos, y ciertas relaciones entre ellos, fueron presentados en 1854 por Lord Kelvin sobre la base de observaciones empíricas. Kelvin presentó también un razonamiento sugestivo que conducía a tales relaciones, indicando cuidadosamente, sin embargo, que dicho razonamiento era no sólo indemostrable, sino que podía servir para obtener tanto relaciones incorrectas como relaciones correctas. Es un hecho curioso que muchos textos de termodinámica modernos presentan todavía el razonamiento de Kelvin como una demostración rigurosa, ignorando por completo la advertencia del propio Kelvin en sentido contrario y olvidándose de los métodos de la moderna teoría de la irreversibilidad.

Como se ha indicado más arriba, los efectos termoeléctricos y termomagnéticos son fenómenos asociados al flujo simultáneo de calor y corriente eléctrica en un sistema. Por claridad de expresión, pensaremos en un sólido en el que los portadores de la carga son los electrones. Entonces, si s es la densidad de entropía local, tenemos

$$ds = \frac{1}{T}\,du - \frac{\mu}{T}\,dn - \sum_k \left(\frac{\mu_k}{T}\right) dn_k$$

donde u es la densidad de energía local, μ el potencial electroquímico (por partícula) de los electrones y n el número de electrones por unidad de volumen, y donde el sumatorio se refiere a otros ((componentes)). Estos otros componentes son los diversos tipos de núcleos atómicos que, junto con los electrones, constituyen el sólido. Se observará que hemos tomado n como número de electrones y no como número de moles de electrones; μ es, por consiguiente, el potencial electroquímico por partícula y no por mol. En este sentido, nos apartamos de los parámetros más

usuales simplemente multiplicando y dividiendo por el número de Avogadro, respectivamente.

Del mismo modo que la ecuación 16.7 conducía a la ecuación 16.9, la ecuación 17.1 conduce ahora a

$$\mathbf{J}_S = \frac{1}{T}\mathbf{J}_U - \frac{\mu}{T}\mathbf{J}_N \tag{17.2}$$

donde J,, J, y J, son las densidades de corriente de entropía, de energía y de número de electrones, respectivamente. Los restantes componentes de la ecuación 17.1 se suponen inmóviles, y por consiguiente no aportan términos de flujo a la ecuacion 17.2.

Repitiendo el razonamiento que condujo a la ecuacion 16.15, encontramos

$$\dot{s} = \nabla \frac{1}{T} \cdot \mathbf{J}_U - \nabla \frac{\mu}{T} \cdot \mathbf{J}_N \tag{17.3}$$

Así, si las componentes de J, y −J, se toman como flujos, las afinidades asociadas son las componentes de $V \frac{1}{T}$ y $V \frac{\mu}{T}$. Admitiendo, por simplificar, que todos los flujos y fuerzas son paralelos a la dirección x, y omitiendo el subíndice x, las leyes dinámicas lineales se convierten en

$$-J_N = L'_{11} \nabla \frac{\mu}{T} + L'_{12} \nabla \frac{1}{T} \tag{17.4}$$

$$J_U = L'_{21} \nabla \frac{\;}{T} + L'_{22} \nabla \frac{1}{T} \tag{17.5}$$

y el teorema de Onsager da la relación

$$L'_{12}(\mathbf{H}_e) = L'_{21}(-\mathbf{H}_e) \tag{17.6}$$

Al escribir las ecuaciones dinámicas precedentes hemos supuesto flujo unidimensional, tal como el que ocurre en alambres y varillas metálicas. Este es el caso que nos interesa en el análisis de los efectos termoeléctricos. Sin embargo, cuando consideremos los efectos termomagnéticos en la sección 17.6 tendremos que reconocer explícitamente el hecho de que los coeficientes cinéticos para las corrientes dirigidas según x pueden diferir de los coeficientes cinéticos correspondientes a las corrientes dirigidas segun y.

Antes de deducir conclusiones físicas de la ecuación 17.6, vamos a refundir las ecuaciones dinámicas en una forma equivalente pero instructiva. Aunque J, es la densidad de corriente de la energía interna total, generalmente es preferible considerar la densidad de corriente del calor. Por analogía con la relación $dQ = T\,dS$, definiremos la densidad de corriente de calor $\mathbf{J}_Q$ mediante la relación

$$\mathbf{J}_Q = \mathrm{TJ}, \tag{17.7}$$

o bien, por la ecuación 17.2,

$$\mathbf{J}_Q = \mathrm{J}, - \mu\mathbf{J}_N \tag{17.8}$$

De un modo intuitivo bastante tosco, podemos considerar μ como la energía potencial por partícula y $\mu\mathbf{J}_N$ como la densidad de corriente de energía potencial; sustrayendo la densidad de corriente de energía potencial de la densidad de corriente de energía total se obtiene la densidad de corriente de calor como una especie de densidad de corriente de energía cinética. Sea como fuere, eliminando $\mathbf{J}_U$ en favor de $\mathbf{J}_Q$ en la ecuación 17.3 se obtiene

$$\dot{s} = \nabla \frac{1}{T} \cdot \mathbf{J}_Q - \frac{1}{T} \nabla\mu \cdot \mathbf{J}_N \tag{17.9}$$

De esta ecuación se sigue que si las componentes de $\mathbf{J}_Q$ y de $-\mathbf{J}_N$ se eligen como flujos, las afinidades asociadas son las correspondientes componentes de $\nabla(1/T)$ y de $(1/T)\nabla\mu$, respectivamente. Las ecuaciones dinámicas pueden escribirse entonces, en el caso unidimensianal, como

$$-J_N = L_{11} \frac{1}{T} \nabla\mu + L_{12} \nabla \frac{1}{T} \tag{17.10}$$

$$J_Q = L_{21} \frac{1}{T} \nabla\mu + L_{22} \nabla \frac{1}{T} \tag{17.11}$$

y la relación de Onsager es

$$L_{12}(\mathbf{H}_e) = L_{21}(-\mathbf{H}_e) \tag{17.12}$$

El lector debe comprobar que las ecuaciones dinámicas 17.10 y 17.11 pueden obtenerse también por sustitución directa de la ecuación 17.8 en la pareja anterior de ecuaciones dinámicas 17.4 y 17.5 sin recurrir a la ecuación de producción de entropía 17.9.

El significado de la corriente de calor puede exhibirse de otro modo. Consideremos, por un momento, un flujo estacionario. Entonces, tanto $\mathbf{J}_U$ como $\mathbf{J}_N$ tienen divergencias nulas, y tomando la divergencia de la ecuación 17.8 se obtiene

$$V \,.\, \mathbf{J}_Q = -\nabla\mu \,.\, \mathrm{J}, \qquad \text{(en estado estacionario)} \tag{17.13}$$

lo cual expresa que, en estado estacionario, la velocidad de incremento de la corriente calorífica es igual a la velocidad de disminución de la corriente de energía potencial. Además, la inserción de esta ecuación en la 17.9 da

$$\dot{s} = \nabla \frac{1}{T} \cdot \mathbf{J}_Q + \frac{1}{T} \nabla \cdot \mathbf{J}_Q \tag{17.14}$$

lo cual puede interpretarse como la expresión de que la producción de entropia se debe a dos causas; el primer término es la producción de entropía debida al flujo de calor desde una temperatura alta a otra baja, y el segundo es el aumento de entropía debido a la aparición de la corriente de calor.

Aceptaremos ahora las ecuaciones dinámicas 17.10 y 17.11 y la condición de simetría (ecuación 17.12) como las ecuaciones básicas para el estudio del flujo de calor y de corriente eléctrica en un sistema.

17.2 Conductividades

Consideremos un sistema en el que una corriente eléctrica y una corriente calorifica fluyen paralelamente al eje **x**, en estado estacionario y sin ningún campo magnético aplicado. Entonces, omitiendo el subíndice **x**,

$$-J_N = L_{11}\frac{1}{T}\nabla\mu + L_{12}\nabla\frac{1}{T} \tag{17.15}$$

$$J_Q = L_{,,}\frac{1}{T}\nabla\mu + L_{22}\nabla\frac{1}{T} \tag{17.16}$$

donde el teorema de Onsager se ha reducido a la simple simetría

$$L_{12} = L_{21} \tag{17.17}$$

Los tres coeficientes cinéticos que aparecen en las ecuaciones dinámicas pueden relacionarse con magnitudes más familiares, tales como las conductividades. Para desarrollar estas relaciones, haremos, en primer lugar, unos breves comentarios acerca de la naturaleza del potencial electroquímico μ de los electrones. Podemos considerar μ como constituido por dos partes, una parte química μ_c y una parte eléctrica μ_e:

$$\mu = \mu_c + \mu_e \tag{17.18}$$

Si la carga de un electrón es ***e***, entonces μ_e es simplemente e@,donde ϕ es el potencial electrostático ordinario. El potencial químico μ_c es función de la temperatura y de la concentración de electrones. Reformulando estos hechos en términos de gradientes, el potencial electroquímico por unidad de carga es $(1/e)\mu$; su gradiente $(1/e)\nabla\mu$ es la suma del campo eléctrico $(1/e)\nabla\mu_e$ más una fuerza motriz efectiva $(1/e)\nabla\mu_c$ que surge como consecuencia de un gradiente de concentración.

La *conductividad* eléctrica o se define como la densidad de corriente eléctrica (eJ_N) por unidad de gradiente de potencial $(1/e)\nabla\mu$ en un sistema isotérmico. Se ve fácilmente que $(1/e)\nabla\mu$ es de hecho la fem, puesto que en un sistema isotérmico homogéneo $\nabla\mu_c$ =O y $\nabla\mu = \nabla\mu_e$. Así, por definición,

$$\sigma \equiv -eJ_N\Big/\frac{1}{e}\nabla\mu \quad \text{para} \quad \nabla T = 0 \tag{17.19}$$

de donde la ecuación 17.15 da

$$\sigma = e^2 L_{11}/T \tag{17.20}$$

Análogamente, la *conductividad calorífica* κ se define como la densidad de corriente calorífica por unidad de gradiente de temperatura para corriente eléctrica nula:

$$\kappa \equiv -J_Q/\nabla T \quad \text{para} \quad J_N = 0 \tag{17.21}$$

Resolviendo las dos ecuaciones cinéticas, se encuentra

$$\kappa = \frac{D}{T^2 L_{11}} \tag{17.22}$$

donde D designa el determinante de los coeficientes cinéticos

$$D \equiv L_{11}L_{22} - L_{12}^2 \tag{17.23}$$

17.3 Efecto Seebeck y poder termoeléctrico

El efecto Seebeck consiste en la producción de una fuerza electromotriz en un termopar en condiciones de corriente eléctrica nula.

Consideremos un termopar en el que las soldaduras se encuentran a temperaturas T_1 y $T_2 (T_2 > T_1)$, tal como se indica en la figura 17.1. En una de las ramas del termopar se ha insertado un voltímetro en un punto en que la temperatura es T'. Este voltímetro es tal que impide el paso de corriente eléctrica, pero no presenta ninguna resistencia al flujo de calor. Designaremos los dos materiales que constituyen el termopar por *A* y B. Con $J_N = 0$, a partir de las ecuaciones cinéticas se obtiene, para cualquier conductor,

$$\nabla\mu = \frac{L_{12}}{TL_{11}}\nabla T \tag{17.24}$$

Entonces

$$\mu_2 - \mu_1 = \int_1^2 \frac{L_{12}^A}{TL_{11}^A}\,dT \tag{17.25}$$

$$\mu_2 - \mu_r' = \int_r^2 \frac{L_{12}^B}{TL_{11}^B}\,dT \tag{17.26}$$

$$\mu_l' - \mu_1 = \int_1^l \frac{L_{12}^B}{TL_{11}^B}\,dT \tag{17.27}$$

Eliminando μ_1 y μ_2 entre estas ecuaciones,

$$\mu_r' - \mu_l' = \int_1^2 \left(\frac{L_{12}^A}{TL_{11}^A} - \frac{L_{12}^B}{TL_{11}^B}\right) dT \tag{17.28}$$

Pero, puesto que no existe diferencia alguna de temperatura entre los terminales del voltímetro, el voltaje es simplemente

$$V = \frac{1}{e}(\mu_r' - \mu_l') = \int_1^2 \left(\frac{L_{12}^A}{eTL_{11}^A} - \frac{L_{12}^B}{eTL_{11}^B}\right) dT \tag{17.29}$$

El *poder termoeléctrico* del termopar, ε_{AB}, se define como variación de voltaje por unidad de cambio en la diferencia de temperatura. El signo de ε_{AB} se elige

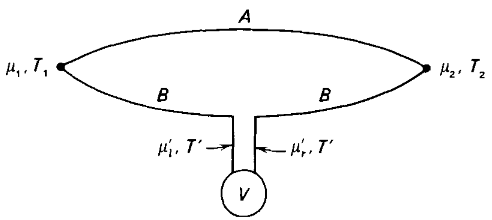


Figura 17.1

positivo si el incremento de voltaje es tal que impulsa la corriente desde *A* hacia B en la soldadura caliente. Entonces

$$\varepsilon_{AB} = \frac{\partial V}{\partial T_2} = \left(\frac{-L_{12}^B}{eTL_{11}^B}\right) - \left(\frac{-L_{12}^A}{eTL_{11}^A}\right) \tag{17.30}$$

Definiendo el *poder termoeléctrico absoluto* de un medio simple por la relación

$$\varepsilon_A \equiv \frac{-L_{12}^A}{eTL_{11}^A} \tag{17.31}$$

el poder termoeléctrico del termopar es

$$\varepsilon_{AB} = \varepsilon_B - \varepsilon_A \tag{17.32}$$

Si aceptamos la conductividad eléctrica σ, la conductividad calorífica κ y el poder termoeléctrico absoluto ε como las tres propiedades dinámicas físicamente significativas de un medio, podremos eliminar los tres coeficientes cinéticos en favor de estas magnitudes y reescribir las ecuaciones cineticas en la forma siguiente:

$$-J_N = \left(\frac{T\sigma}{e^2}\right)\frac{1}{T}\nabla\mu - \left(\frac{T^2\sigma\varepsilon}{e}\right)\nabla\frac{1}{T} \tag{17.33}$$

$$J_Q = -\left(\frac{T^2\sigma\varepsilon}{e}\right)\frac{1}{T}\nabla\mu + (T^3\sigma\varepsilon^2 + T^2\kappa)\nabla\frac{1}{T} \tag{17.34}$$

Puede adquirirse una idea interesante del significado físico del poder termoeléctrico absoluto eliminando $(1/T)\nabla\mu$ entre las dos ecuaciones dinámicas anteriores y escribiendo J_Q en función de J_N y $\nabla(1/T)$:

$$J_Q = T\varepsilon eJ_N + T^2\kappa\nabla\frac{1}{T} \tag{17.35}$$

o bien, recordando que $J_S = J_Q/T$,

$$J_S = \varepsilon eJ_N + T\kappa\nabla\frac{1}{T} \tag{17.36}$$

De acuerdo con esta ecuación, cada electrón involucrado en la corriente eléctrica lleva consigo una entropia de valor εe. Este flujo de entropía es adicional a la corriente de entropía $T\kappa\nabla(1/T)$, que es independiente de la corriente electrónica. El poder termoeléctrico puede considerarse como la entropía transportada por culombio por el flujo de electrones.

17.4 Efecto Peltier

El efecto Peltier consiste en la evolución calorífica que acompaña al flujo de una corriente eléctrica a través de una unión isotérmica de dos materiales. Consideremos una unión isotérmica de dos conductores *A* y B y una corriente eléctrica $e\mathbf{J}_N$ que fluye como se indica en la figura 17.2. Entonces, la corriente de energía



Figura 17.2

total será discontinua en la unión, y la diferencia de energía aparece como ***calor Peltier*** en la misma. Tenemos $J_U = J_Q + \mu J_N$, y puesto que tanto μ como J_N son continuos en la unión, se sigue que la discontinuidad de J_U es igual a la discontinuidad de J_Q:

$$J_U^A - J_U^B = J_Q^A - J_Q^B \tag{17.37}$$

Debido a la condición isotérmica, las ecuaciones dinámicas 17.33 y 17.34 dan, en cualquiera de los conductores,

$$J_Q = T\varepsilon(eJ_N) \tag{17.38}$$

de donde

$$J_Q^B - J_Q^A = T(\varepsilon_B - \varepsilon_A)(eJ_N) \tag{17.39}$$

El ***coeficiente Peltier*** π_{AB} se define como el calor que es preciso suministrar a la unión cuando pasa la unidad de corriente eléctrica desde el conductor *A* al conductor B. Así

$$\pi_{AB} \equiv (J_Q^B - J_Q^A)/eJ_N = T(\varepsilon_B - \varepsilon_A) \tag{17.40}$$

La ecuación 17.40, que relaciona el coeficiente Peltier con los poderes termoeléc-

tricos absolutos, es una de las relaciones presentadas sobre pruebas empíricas por Kelvin en 1854. Recibe el nombre de *segunda relación de Kelvin.*

El método por el que hemos deducido la ecuación 17.40 es típico en todas las aplicaciones de las relaciones de Onsager, por lo que puede ser conveniente revisar el procedimiento. Escribimos en primer lugar las ecuaciones dinámicas lineales; reducimos el número de coeficientes cinéticos que aparecen en ellas recurriendo a las relaciones de Onsager. Pasamos luego a analizar diversos efectos, expresando cada uno de ellos en función de los coeficientes cinéticos. Una vez que hemos analizado tantos efectos como coeficientes cinéticos existen, reformulamos las ecuaciones dinámicas en función de dichos efectos en lugar de hacerlo en función de los coeficientes cinéticos (como en las ecuaciones 17.33 y 17.34). Después de ello, cada efecto adicional analizado sobre la base de las ecuaciones dinámicas da como resultado una relación análoga a la ecuación 17.40, y expresa este nuevo efecto en función de los coeficientes de la ecuación dinámica.

17.5 Efecto Thomson

El efecto Thomson consiste en la evolución calorifica que se produce cuando una corriente eléctrica atraviesa un gradiente de temperatura en un material.

Consideremos un conductor que transporta una corriente calorífica pero no transporta corriente eléctrica alguna. Se establecerá una distribución de temperatura regida por la dependencia de los coeficientes cinéticos con respecto a la temperatura. Pongamos ahora el conductor en contacto, en cada punto, con una fuente de calor a la misma temperatura que dicho punto, con lo que no existe intercambio de calor alguno entre el conductor y las fuentes. Hagamos que una corriente eléctrica atraviese el conductor. Un intercambio de calor tendrá lugar entre el conductor y las fuentes. Este intercambio de calor consta de dos partes: el *calor Joule* y el *calor Thornson.*

Cuando la corriente fluye a lo largo del conductor, cualquier cambio en el flujo de energía total tiene que ser suministrado por un intercambio de energía con las fuentes. Es preciso calcular $\nabla \cdot \mathbf{J}_U$:

$$\nabla \cdot \mathbf{J}_U = \nabla \cdot (\mathbf{J}_Q + \mu \mathbf{J}_N) = \nabla \cdot \mathbf{J}_Q + \nabla\mu \cdot \mathbf{J}_N \qquad (17.41)$$

ecuación que puede expresarse en términos de $\mathbf{J}_N$ y $\nabla(1/T)$ utilizando las ecuaciones 17.35 y 17.33:

$$\nabla \cdot \mathbf{J}_U = \nabla \cdot \left(T\varepsilon e\mathbf{J}_N + T^2\kappa \nabla \frac{1}{T}\right) + \left(-\frac{e^2}{\sigma}\mathbf{J}_N + T^2 e\varepsilon \nabla \frac{1}{T}\right) \cdot \mathbf{J}_N \qquad (17.42)$$

o sea

$$\nabla \cdot \mathbf{J}_U = T\nabla\varepsilon \cdot (e\mathbf{J}_N) + \nabla \cdot \left(T^2\kappa \nabla \frac{1}{T}\right) - \frac{e^2}{\sigma}\mathbf{J}_N^2 \qquad (17.43)$$

Sin embargo, la distribución de temperatura es la que viene determinada por el

estado estacionario en ausencia de corriente eléctrica, y sabemos que $\nabla \cdot \mathbf{J}_U$ se anula en dicho estado. Haciendo $\mathbf{J}_N = 0$ y $\nabla \cdot \mathbf{J}_U = 0$ en la ecuación 17.43, llegamos a la conclusión de que la distribución de temperatura es tal que hace que el segundo término se anule, y por consiguiente

$$\nabla \cdot \mathbf{J}_U = T\nabla\varepsilon \cdot (e\mathbf{J}_N) - \frac{1}{\sigma}(eJ_N)^2 \qquad (17.44)$$

Además, teniendo cn cuenta que el poder termoeléctrico es función de la temperatura local, podemos escribir

$$\nabla\varepsilon = \frac{d\varepsilon}{dT}\nabla T \qquad (17.45)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{J}_U = T\frac{d\varepsilon}{dT}\nabla T \cdot (e\mathbf{J}_N) - \frac{1}{\sigma}(eJ_N)^2 \qquad (17.46)$$

El segundo término es el calor Joule, producido por el flujo de la corriente eléctrica, incluso en ausencia de gradiente de temperatura. El primer término representa el calor Thomson, absorbido de las fuentes de calor cuando la corriente eléctrica $e\mathbf{J}_N$ atraviesa el gradiente de temperatura ∇T. El coeficiente Thomson τ se define como el calor Thomson absorbido por unidad de corriente eléctrica y por unidad de gradiente de temperatura:

$$\tau \equiv \frac{\text{calor Thomson}}{\nabla T \cdot (e\mathbf{J}_N)} = T\frac{d\varepsilon}{dT} \qquad (17.47)$$

Aunque hemos obtenido la relación precedente entre τ y ε por nuestro procedimiento estándar, es interesante el hecho de que esta relación puede deducirse por un procedimiento alternativo, combinando la *segunda relación de Kelvin* (ecuación 17.40) con consideraciones acerca de la conservación de la energía.

Para realizar esta deducción alternativa, consideremos un termopar sometido a una diferencia de temperatura muy pequeña, dT. En una rama de este termopar se inserta una batería dc un voltaje tal que anule exactamente el voltaje Seebeck, haciendo que no fluya corriente eléctrica alguna en el circuito del termopar.

De acuerdo con las ecuaciones 17.30 y 17.32, la fem requerida de la batería es $\varepsilon_B - \varepsilon_A$. El circuito del termopar se representa en la figura 17.3.

Consideremos ahora la transferencia virtual de una unidad de carga a lo largo del circuito, y enumeremos las diversas transferencias de energía que tienen lugar en el proceso. Cuando la carga atraviesa la soldadura fría, de B a *A*, se absorbe de la fuente un calor Peltier $+\pi_{BA}$. A medida que la carga atraviesa la rama *A* del termopar, se absorbe de las fuentes el calor Thomson $\tau_A\, dT$. En cambio, despreciaremos el calor Joule debido a que suponemos que la carga es transportada tan lentamente que el calor Joule, que es cuadrático en las corrientes, es despreciable

en comparación con el calor Thomson, lineal en las mismas. Al atravesar la soldadura caliente desde A a B se absorbe el calor Peltier $\pi_{AB}(T + dT)$. Al atravesar la rama B se absorbe el calor Thomson $-\tau_B\, dT$. Y al atravesar la batería se realiza

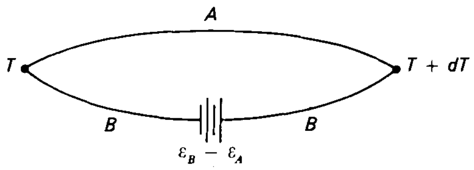


Figura 17.3

una cantidad de trabajo igual a la fem de la batería, o sea, $\varepsilon_B - \varepsilon_A$. Igualando la energía total absorbida con el trabajo realizado sobre la batería se obtiene

$$\pi_{BA}(T) + \tau_A\, dT + \pi_{AB}(T + dT) - \tau_B\, dT = \varepsilon_B - \varepsilon_A \qquad (17.48)$$

Pero

$$\pi_{AB}(T + dT) = \pi_{AB}(T) + \frac{d\pi_{AB}}{dT}\, dT \qquad (17.49)$$

de donde

$$\frac{d\pi_{AB}}{dT} + \tau_A - \tau_B = \varepsilon_A - \varepsilon_B \qquad (17.50)$$

Finalmente, sustituyendo la expresión del coeficiente Peltier (ecuación 17.40) se obtiene el equivalente de la ecuación 17.47.

La ecuación 17.50, que depende exclusivamente de la conservación de la energía y que no requiere el teorema de Onsager para su demostración, fue dada por Kelvin y recibe el nombre de *primera relación* de *Kelvin.*

17.6 Ecuaciones dinámicas termomagnéticas

Una vez demostrada la técnica de aplicación del teorema de Onsager con algún detalle, podemos tratar ahora los efectos termomagnéticos de un modo relativamente conciso. Estos efectos aparecen cuando se dejan fluir corrientes eléctricas y caloríficas en un plano perpendicular a un campo magnético aplicado, como se representa en la figura 17.4.

Las ecuaciones dinámicas 17.10 y 17.11 se aplican específicamente al flujo unidimensional. Para obtener sus análogas en el caso de flujo bidimensional, volveremos a la ecuación 17.9, la cual reescribimos explícitamente en sus componentes cartesianas. Para simplificar la notación, escribiremos N_x en lugar de J_{Nx}, Q_x en lugar de J_{Qx}, y análogamente para las componentes y:

$$\dot{s} = \left(\nabla_x \frac{1}{T}\right) Q_x + \left(\nabla_y \frac{1}{T}\right) Q_y - \left(\frac{1}{T}\nabla_x\mu\right) N_x - \left(\frac{1}{T}\nabla_y\mu\right) N_y \qquad (17.51)$$

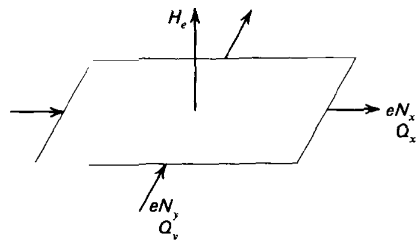


Figura 17.4

donde ∇_x denota la derivada parcial $\partial/\partial x$. Se llega a la conclusión de que si $-N_x$, $-N_y$, Q_x y Q_y son flujos, las afinidades asociadas son $(1/T)\nabla_x\mu$, $(1/T)\nabla_y\mu$, $\nabla_x(1/T)$ y $\nabla_y(1/T)$, respectivamente. Las ecuaciones dinámicas pasan a ser entonces

$$\begin{aligned}
-N_x &= L'_{11}\frac{1}{T}\nabla_x\mu + L'_{12}\frac{1}{T}\nabla_y\mu + L'_{13}\nabla_x\frac{1}{T} + L'_{14}\nabla_y\frac{1}{T}\\
-N_y &= L'_{21}\frac{1}{T}\nabla_x\mu + L'_{22}\frac{1}{T}\nabla_y\mu + L'_{23}\nabla_x\frac{1}{T} + L'_{24}\nabla_y\frac{1}{T}\\
Q_x &= L'_{31}\frac{1}{T}\nabla_x\mu + L'_{32}\frac{1}{T}\nabla_y\mu + L'_{33}\nabla_x\frac{1}{T} + L'_{34}\nabla_y\frac{1}{T}\\
Q_y &= L'_{41}\frac{1}{T}\nabla_x\mu + L'_{42}\frac{1}{T}\nabla_y\mu + L'_{43}\nabla_x\frac{1}{T} + L'_{44}\nabla_y\frac{1}{T}
\end{aligned} \qquad (17.52)$$

El teorema de Onsager establece que

$$L'_{ij}(H_e) = L'_{ji}(-H_e) \qquad (17.53)$$

Si suponemos isotropía en el plano xy, la simetría de los ejes x e y exige que $L'_{11} = L'_{22}$, etc., reduciéndose las ecuaciones dinámicas a

$$\begin{aligned}
-N_x &= L'_{11}\frac{1}{T}\nabla_x\mu + L'_{12}\frac{1}{T}\nabla_y\mu + L'_{13}\nabla_x\frac{1}{T} + L'_{14}\nabla_y\frac{1}{T}\\
-N_y &= L'_{12}\frac{1}{T}\nabla_x\mu + L'_{11}\frac{1}{T}\nabla_y\mu + L'_{14}\nabla_x\frac{1}{T} + L'_{13}\nabla_y\frac{1}{T}\\
Q_x &= L'_{31}\frac{1}{T}\nabla_x\mu + L'_{32}\frac{1}{T}\nabla_y\mu + L'_{33}\nabla_x\frac{1}{T} + L'_{34}\nabla_y\frac{1}{T}\\
Q_y &= -L'_{32}\frac{1}{T}\nabla_x\mu + L'_{31}\frac{1}{T}\nabla_y\mu - L'_{34}\nabla_x\frac{1}{T} + L'_{33}\nabla_y\frac{1}{T}
\end{aligned} \qquad (17.54)$$

donde, además, L'_{11}, L'_{13}, L'_{31} y L'_{33} se identifican como funciones pares del campo magnético, mientras que L'_{12}, L'_{14}, L'_{32} y L'_{34} se identifican como funciones impares del campo magnético.

A partir de la relación de Onsager (ecuación 17.53), tenemos ahora

$$L'_{13}(H_e) = L'_{31}(-H_e) \tag{17.55}$$

Pero L'_{31} es una función par del campo, por lo que

$$L'_{31}(-H_e) = L'_{31}(H_e) \tag{17.56}$$

Estas dos ecuaciones implican que

$$L'_{31}(H_e) = L'_{13}(H_e) \tag{17.57}$$

Análogamente, a partir de la relación de Onsager,

$$L'_{14}(H_e) = L'_{41}(-H_e) \tag{17.58}$$

Pero el examen de las ecuaciones 17.54 demuestra que tenemos ya identificada L'_{41} como igual a $-L'_{32}$ por consideraciones de simetría, con lo que

$$L'_{14}(H_e) = -L'_{32}(-H_e) \tag{17.59}$$

Asimismo, L'_{32} es una función impar del campo magnético, lo que implica finalmente que

$$L'_{14}(H_e) = L'_{32}(H_e) \tag{17.60}$$

La relación de Onsager, por consiguiente, nos permite eliminar dos coeficientes cinéticos de las ecuaciones dinámicas, que de este modo se convierten en

$$\begin{aligned}
-N_x &= L'_{11}\frac{1}{T}\nabla_x\mu + L'_{12}\frac{1}{T}\nabla_y\mu + L'_{13}\nabla_x\frac{1}{T} + L'_{14}\nabla_y\frac{1}{T} \\
-N_y &= -L'_{12}\frac{1}{T}\nabla_x\mu + L'_{11}\frac{1}{T}\nabla_y\mu - L'_{14}\nabla_x\frac{1}{T} + L'_{13}\nabla_y\frac{1}{T} \\
Q_x &= L'_{13}\frac{1}{T}\nabla_x\mu + L'_{14}\frac{1}{T}\nabla_y\mu + L'_{33}\nabla_x\frac{1}{T} + L'_{34}\nabla_y\frac{1}{T} \\
Q_y &= -L'_{14}\frac{1}{T}\nabla_x\mu + L'_{13}\frac{1}{T}\nabla_y\mu - L'_{34}\nabla_x\frac{1}{T} + L'_{33}\nabla_y\frac{1}{T}
\end{aligned} \tag{17.61}$$

Estamos preparados ahora para emprender nuestro análisis de los diversos efectos termomagnéticos en principio. Existen seis coeficientes cinéticos en las ecuaciones dinámicas. Introduciendo seis efectos y definiendo seis coeficientes descriptivos para dichos efectos, podremos eliminar los coeficientes cinéticos en favor de estos seis coeficientes descriptivos. Cualesquiera que sean los efectos ulteriores analizados, darán como resultado relaciones análogas a las relaciones de Kelvin. Sin embargo, Mazur y Prigogine han demostrado que el álgebra se simplifica notablemente si primero invertimos las ecuaciones dinámicas, de tal manera que la corriente eléctrica y los gradientes de temperatura, que son las variables controladas experimentalmente, aparezcan en los segundos miembros.

Al realizar la inversión de las ecuaciones dinámicas, es conveniente también introducir explícitamente la corriente eléctrica eN_x y el potencial electroquímico por unidad de carga $(1/e)\nabla_x\mu$, y escribir las ecuaciones en función de $\nabla_x T$ en lugar de $\nabla_x(1/T)$. Los diversos factores resultantes de $1/e$, e y $-1/T^2$ se absorben en los nuevos coeficientes cineticos. De este modo se obtiene

$$\begin{aligned}
-\frac{1}{e}\nabla_x\mu &= L_{11}eN_x + L_{12}eN_y - L_{13}\nabla_x T - L_{14}\nabla_y T \\
-\frac{1}{e}\nabla_y\mu &= -L_{12}eN_x + L_{11}eN_y + L_{14}\nabla_x T - L_{13}\nabla_y T \\
Q_x &= -TL_{13}eN_x - TL_{14}eN_y - L_{33}\nabla_x T - L_{34}\nabla_y T \\
Q_y &= TL_{14}eN_x - TL_{13}eN_y + L_{34}\nabla_x T - L_{33}\nabla_y T
\end{aligned} \tag{17.62}$$

Los nuevos coeficientes cinéticos L_{ij} son, por supuesto, funciones relativamente complicadas de los antiguos coeficientes cinéticos L'_{ij}. Pero la forma precisa de estas relaciones no tiene importancia alguna para nosotros. El único hecho importante es que la simetría de los coeficientes de la ecuación 17.62 está implícita en la simetría de los coeficientes de la ecuación 17.61, como el lector puede comprobar por sí mismo sin recurrir a la inversión algebraica detallada de las ecuaciones.

17.7 Efectos termomagnéticos

Pasemos ahora a la definición de cierto número de efectos y de sus coeficientes descriptivos asociados.

1. Poder tcrmoeléctrico absoluto

En presencia de un campo magnético, la definición del poder termoeléctrico absoluto se toma convenientemente como

$$\varepsilon \equiv \frac{1}{e}\nabla_x\mu/\nabla_x T \qquad \text{con} \qquad N = N_y = \nabla_y T = 0 \tag{17.63}$$

de donde

$$\varepsilon = L_{13} \tag{17.64}$$

2. Conductividad eléctrica isotérmica

$$\sigma_i \equiv -eN_x \Big/ \frac{1}{e}\nabla_x\mu \quad \text{con} \quad \nabla_x T = \nabla_y T = N_y = 0 \tag{17.65}$$

de donde

$$\sigma_i = 1/L_{11} \tag{17.66}$$

3. Conductividad eléctrica adiabática

$$\sigma_a \equiv -eN_x \Big/ \frac{1}{e}\nabla_x\mu \quad \text{con} \quad \nabla_x T = Q_y = N_y = 0 \tag{17.67}$$

de donde

$$\sigma_a = (L_{11} - TL_{13}^3/L_{33})^{-1} \tag{17.68}$$

4. Conductividad calorífica isotérmica

$$\kappa_i \equiv -Q_x/\nabla_x T \quad \text{con} \quad N_x = N_y = \nabla_y T = 0 \tag{17.69}$$

de donde

$$\kappa_i = L_{33} \tag{17.70}$$

5. Conductividad calorífica adiabática

$$\kappa_a \equiv -Q_x/\nabla_x T \quad \text{con} \quad N_x = N_y = Q_y = 0 \tag{17.71}$$

de donde

$$\kappa_a = (L_{33}^2 + L_{34}^2)/L_{33} \tag{17.72}$$

6. Efecto Hall isotérmico

$$R_i \equiv \frac{1}{e}\nabla_y\mu/H_e eN_x \quad \text{con} \quad \nabla_x T = \nabla_y T = N_y = 0 \tag{17.73}$$

de donde

$$R_i = L_{12}/H_e \tag{17.74}$$

7. Efecto Hall adiabático

$$R_a \equiv \frac{1}{e}\nabla_y\mu/H_e eN_x \quad \text{con} \quad \nabla_x T = Q_y = N_y = 0 \tag{17.75}$$

de donde

$$R_a = (L_{12} + TL_{13}L_{14}/L_{33})/H_e \tag{17.76}$$

8. Efecto Nernst isotérmico

$$\eta_i \equiv -\frac{1}{e}\nabla_y\mu/H_e\nabla_x T \quad \text{con} \quad N_x = N_y = \nabla_y T = 0 \tag{17.77}$$

de donde

$$\eta_i = L_{14}/H_e \tag{17.78}$$

9. Efecto Nernst adiabático

$$\eta_a \equiv -\frac{1}{e}\nabla_y\mu/H_e\nabla_x T \quad \text{con} \quad N_x = N_y = Q_y = 0 \tag{17.79}$$

de donde

$$\eta_a = (L_{14} - L_{13}L_{34}/L_{33})/H_e \tag{17.80}$$

10. Efecto Ettingshausen

$$\varepsilon \equiv \nabla_y T/H_e eN_x \quad \text{con} \quad N_y = Q_y = \nabla_x T = 0 \tag{17.81}$$

de donde

$$\varepsilon = TL_{14}/H_e L_{33} \tag{17.82}$$

11. Efecto Leduc-Righi

$$\mathscr{L} \equiv \nabla_y T/H_e\nabla_x T \quad \text{con} \quad N_x = N_y = Q_y = 0 \tag{17.83}$$

de donde

$$\mathscr{L} = L_{34}/H_e L_{33} \tag{17.84}$$

El conjunto fundamental de ecuaciones dinámicas puede escribirse ahora en forma matricial:

$$\begin{bmatrix} -\frac{1}{e}\nabla_x\mu \\ -\frac{1}{e}\nabla_y\mu \\ Q_x \\ Q_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_i^{-1} & H_eR_i & -\varepsilon & -H_e\eta_i \\ -H_eR_i & \sigma_i^{-1} & H_e\eta_i & -\varepsilon \\ -T\varepsilon & -TH_e\eta_i & -\kappa_i & -H_e\kappa_i\mathscr{L} \\ TH_e\eta_i & -T\varepsilon & H_e\kappa_i\mathscr{L} & -\kappa_i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} eN_x \\ eN_y \\ \nabla_x T \\ \nabla_y T \end{bmatrix} \tag{17.85}$$

Encontramos además las relaciones

$$\kappa_i E = T\eta_i \tag{17.86}$$

$$\kappa_a - \kappa_i = H_e \kappa_i^2 \mathscr{L}^2 \tag{17.87}$$

$$\sigma_i^{-1} - \sigma_i^{-1} = H_e^2 \eta_i E \tag{17.88}$$

$$R_a - R_i = \varepsilon E \tag{17.89}$$

$$\eta_i - \eta_a = \varepsilon \mathscr{L} \tag{17.90}$$

Cada uno de los coeficientes es una función par del campo magnético. Entonces, la conductividad isotérmica puede desarrollarse en potencias de H_e:

$$\sigma_i = \sigma_i^{\circ} + \sigma_i^{(2)} H_e^2 + \sigma_i^{(4)} H_e^4 + \cdots \tag{17.91}$$

y el coeficiente del término cuadrático recibe el nombre de *coeficiente de magneto-conductiuidad.*

Cualquier situación experimental puede ser analizada directamente por la ecuación 17.85, relacionándola con los coeficientes termomagnéticos que en ella aparecen. Las ecuaciones resultantes, análogas a las relaciones termomagnéticas 17.86-17.90, representan los frutos de la teoría de los procesos irreversibles aplicada a los fenómenos de conductividad.

Apéndice A

Algunas relaciones en que intervienen derivadas parciales

A.1 Derivadas parciales

En termodinámica nos encontramos con funciones continuas de tres (o más) variables:

$$\psi = \psi(x, y, z) \tag{A.1}$$

Si dos variables independientes, por ejemplo y y z, se mantienen constantes, ψ resulta ser función de una sola variable independiente, x, y la derivada de $ con respecto a x puede definirse y calcularse de la manera habitual. La derivada así obtenida recibe el nombre de *derivada parcial* de ψ con respecto a x y se representa por el símbolo $(\partial\psi/\partial x)_{y,z}$, o simplemente por $\partial\psi/\partial x$. La derivada depende de x y también de los valores en los que se mantienen y y z durante la derivación; es decir, que $\partial\psi/\partial x$ es función de x, y y z. Análogamente se definen las derivadas $\partial\psi/\partial y$ y $\partial\psi/\partial z$.

La función $\partial\psi/\partial x$, en caso de ser continua, puede derivarse a su vez para dar tres derivadas que se conocen como *derivadas parciales segundas* de ψ:

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right) \equiv \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}$$
$$\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right) \equiv \frac{\partial^2\psi}{\partial y\,\partial x} \tag{A.2}$$
$$\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right) \equiv \frac{\partial^2\psi}{\partial z\,\partial x}$$

Por derivación parcial de las funciones $\partial\psi/\partial y$ y $\partial\psi/\partial z$, se obtienen otras derivadas parciales segundas de ψ:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial y}, \quad \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}, \quad \frac{\partial^2\psi}{\partial z\,\partial y}, \quad \frac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial z}, \quad \frac{\partial^2\psi}{\partial y\,\partial z}, \quad \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}$$

Puede demostrarse que, en las condiciones de continuidad que hemos supuesto para ψ y sus derivadas parciales, el orden de diferenciación es indiferente, por lo que

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial y} = \frac{\partial^2\psi}{\partial y\,\partial x}, \quad \frac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial z} = \frac{\partial^2\psi}{\partial z\,\partial x}, \quad \frac{\partial^2\psi}{\partial y\,\partial z} = \frac{\partial^2\psi}{\partial z\,\partial y} \tag{A.3}$$

Existen, por consiguiente, precisamente seis derivadas parciales segundas, no equivalentes entre sí, de una función de tres variables independientes (tres para una función de dos variables, y $\frac{1}{2}n(n+1)$ para una función de n variables).

A.2 Desarrollo de Taylor

La relación entre $\psi(x, y, z)$ y $\psi(x + dx, y + dy, z + dz)$, donde dx, dy y dz representan incrementos arbitrarios de x, y y z, viene dada por el desarrollo de Taylor:

$$\psi(x + dx, y + dy, z + dz) = \psi(x, y, z) + \left(\frac{\partial\psi}{\partial x}dx + \frac{\partial\psi}{\partial y}dy + \frac{\partial\psi}{\partial z}dz\right) + \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}(dx)^2 + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}(dy)^2 + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}(dz)^2 + 2\frac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial y}dx\,dy + 2\frac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial z}dx\,dz + 2\frac{\partial^2\psi}{\partial y\,\partial z}dy\,dz\right] + \cdots \tag{A.4}$$

Este desarrollo puede escribirse en una forma simbólica cómoda:

$$\psi(x + dx, y + dy, z + dz) = e^{\left(dx\frac{\partial}{\partial x} + dy\frac{\partial}{\partial y} + dz\frac{\partial}{\partial z}\right)}\psi(x, y, z) \tag{A.5}$$

El desarrollo de la exponencial simbólica segun la conocida serie

$$e^x = 1 + x + \frac{1}{2!}x^2 + \cdots + \frac{1}{n!}x^n + \cdots \tag{A.6}$$

reproduce el desarrollo de Taylor (ecuación A.4).

A.3 Diferenciales de ψ

El desarrollo de Taylor (ecuación A.4) puede escribirse también en la forma

$$\psi(x + dx, y + dy, z + dz) - \psi(x, y, z) = d\psi + \frac{1}{2!}d^2\psi + \ldots + \frac{1}{n!}d^n\psi + \ldots \tag{A.7}$$

donde

$$d\psi \equiv \frac{\partial\psi}{\partial x}dx + \frac{\partial\psi}{\partial y}dy + \frac{\partial\psi}{\partial z}dz \tag{A.8}$$

$$d^2\psi = \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}(dx)^2 + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}(dy)^2 + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}(dz)^2 + 2\frac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial y}dx\,dy + 2\frac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial z}dx\,dz + 2\frac{\partial^2\psi}{\partial y\,\partial z}dy\,dz \tag{A.9}$$

y, en general,

$$d^n\psi = \left(dx\frac{\partial}{\partial x} + dy\frac{\partial}{\partial y} + dz\frac{\partial}{\partial z}\right)^n\psi(x, y, z) \tag{A.10}$$

Estas magnitudes, $d\psi, d^2\psi, \ldots, d^n\psi, \ldots$, se conocen como *diferenciales* ***de primer, segundo y** n-simo* ***orden de*** ψ.

A.4 Funciones compuestas

Volviendo a la diferencial de primer orden,

$$d\psi = \left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_{y,z}dx + \left(\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)_{x,z}dy + \left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)_{x,y}dz \tag{A.11}$$

se presenta un caso interesante cuando x, y y z no se hacen variar independientemente, sino que se consideran en sí mismas funciones de una cierta variable u. Entonces

$$dx = \frac{dx}{du}du, \quad dy = \frac{dy}{du}du \quad y \quad dz = \frac{dz}{du}du$$

de donde

$$d\psi = \left[\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_{y,z}\frac{dx}{du} + \left(\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)_{x,z}\frac{dy}{du} + \left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)_{x,y}\frac{dz}{du}\right]du \tag{A.12}$$

o sea

$$\frac{d\psi}{du} = \left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_{y,z}\frac{dx}{du} + \left(\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)_{x,z}\frac{dy}{du} + \left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)_{x,y}\frac{dz}{du} \tag{A.13}$$

Si x e y son función de dos (o más) variables, por ejemplo u y v, entonces

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_v du + \left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_u, \text{ etc.}$$

$$d\psi = \left[\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_{y,z}\left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_v + \left(\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)_{x,z}\left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_v + \left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)_{x,y}\left(\frac{\partial z}{\partial u}\right)_v\right]du +$$

$$+ \left[\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_{y,z}\left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_u + \left(\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)_{x,z}\left(\frac{\partial y}{\partial v}\right)_u + \left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)_{x,y}\left(\frac{\partial z}{\partial v}\right)_u\right]dv \quad (A.14)$$

o sea

$$d\psi = \left(\frac{\partial\psi}{\partial u}\right)_v du + \left(\frac{\partial\psi}{\partial v}\right)_u dv \quad (A.15)$$

donde

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial u}\right)_v = \left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_{y,z}\left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_v + \left(\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)_{x,z}\left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_v + \left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)_{x,y}\left(\frac{\partial z}{\partial u}\right)_v \quad (A.16)$$

y análogamente para $(\partial\psi/\partial v)_u$.

Puede ocurrir que u sea idéntico a x. Entonces

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_v = \left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_{y,z} + \left(\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)_{x,z}\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_v + \left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)_{x,y}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_v \quad (A.17)$$

Pueden tratarse análogamente otros casos especiales.

A.5 Funciones implícitas

Si ψ se mantiene constante, las variaciones de x, y y z no son independientes, y la relación

$$\psi(x, y, z) = \text{constante} \quad (A.18)$$

da una relación funcional implícita entre x, y y z. De esta relación puede despejarse una de las variables, por ejemplo z. en función de las otras dos:

$$z = z(x, y) \quad (A.19)$$

Esta función puede tratarse luego por las técnicas descritas más arriba para deducir ciertas relaciones entre las derivadas parciales. Sin embargo, un método más directo de obtención de las relaciones entre las derivadas parciales consiste simplemente en hacer $d\psi = 0$ en la ecuación *A.8:*

$$0 = \left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)_{x,y} dz \quad (A.20)$$

Si hacemos ahora $dz = 0$ *y* dividimos la expresión anterior por dx, tendremos

$$0 = \left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_{y,z} + \left(\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)_{x,z}\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{\psi,z} \quad (A.21)$$

donde el símbolo $(\partial y/\partial x)_{\psi,z}$ indica de modo adecuado que la relación funcional implícita entre y y x es la determinada por la constancia de ψ y z. La ecuación **A.21** puede escribirse en la forma

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{\psi,z} = \frac{-(\partial\psi/\partial x)_{y,z}}{(\partial\psi/\partial y)_{x,z}} \quad (A.22)$$

Esta ecuación desempeña un papel muy importante en los cálculos termodinámicos. Haciendo sucesivamente $dy = 0$ y $dx = 0$ en la ecuación **A.20,** se obtienen las dos relaciones similares siguientes:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{\psi,y} = \frac{-(\partial\psi/\partial x)_{y,z}}{(\partial\psi/\partial z)_{x,y}} \quad (A.23)$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_{\psi,x} = \frac{-(\partial\psi/\partial y)_{x,z}}{(\partial\psi/\partial z)_{x,y}} \quad (A.24)$$

Volviendo a la ecuación **A.20,** hacemos nuevamente $dz = 0$, pero dividimos ahora por dy en lugar de hacerlo por dx:

$$0 = \left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_{y,z}\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{\psi,z} + \left(\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)_{x,z} \quad (A.25)$$

de donde

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{\psi,z} = \frac{-(\partial\psi/\partial y)_{x,z}}{(\partial\psi/\partial x)_{y,z}} \quad (A.26)$$

y, comparando con la ecuación **A.21,** encontramos el resultado, muy razonable, de que

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{\psi,z} = \frac{1}{(\partial y/\partial x)_{\psi,z}} \quad (A.27)$$

A partir de las ecuaciones **A.22-A.24** encontramos luego

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{\psi,z}\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_{\psi,x}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{\psi,y} = -1 \quad (A.28)$$

Finalmente, volvamos a nuestra ecuación básica, que define la diferencial $d\psi$, y consideremos el caso en el que x, y y z son ellas mismas funciones de una variable u (como en la ecuación **A.12):**

$$d\psi = \left[\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_{y,z}\frac{dx}{du} + \left(\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)_{x,z}\frac{dy}{du} + \left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)_{x,y}\frac{dz}{du}\right]du \quad (A.29)$$

Para que ψ permanezca constante, tiene que existir una relación entre x, y y z, y por lo tanto también entre dx/du, dy/du y dz/du. Se encuentra así

$$0 = \left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_{y,z}\left(\frac{dx}{du}\right)_{\psi} + \left(\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)_{x,z}\left(\frac{dy}{du}\right)_{\psi} + \left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)_{x,y}\left(\frac{dz}{du}\right)_{\psi}, \qquad \text{(A.30)}$$

Si exigimos además que z sea una constante independiente de u, tendremos

$$0 = \left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_{y,z}\left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_{\psi,z} + \left(\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)_{x,z}\left(\frac{\partial y}{\partial u}\right)_{\psi,z} \qquad \text{(A.31)}$$

o sea

$$\frac{(\partial y/\partial u)_{\psi,z}}{(\partial x/\partial u)_{\psi,z}} = -\frac{(\partial\psi/\partial x)_{y,z}}{(\partial\psi/\partial y)_{x,z}} \qquad \text{(A.32)}$$

Comparando con la ecuación A.22 se encuentra que

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{\psi,z} = \frac{(\partial y/\partial u)_{\psi,z}}{(\partial x/\partial u)_{\psi,z}} \qquad \text{(A.33)}$$

Las ecuaciones A.22, A.27 y A.33 se cuentan entre las manipulaciones formales más útiles en los cálculos termodinámicos.

Apéndice B

Significado estadístico de la entropía

El objeto de este apéndice es proporcionar al lector una idea descriptiva e intuitiva del significado estadístico de la entropía. Una apreciación del significado cualitativo de la entropía a nivel atómico confiere una perspectiva valiosa a la teoría termodinámica macroscópica.

En el capítulo 1 se indicó que todo sistema macroscópico posee un número enorme de coordenadas atómicas. Las transiciones entre los diferentes estados atómicos se producen de un modo extremadamente rápido, en tanto que las observaciones macroscopicas son relativamente lentas. Por consiguiente, las observaciones macroscópicas corresponden a los promedios estadísticos de las coordenadas atómicas.

Entre la multitud de coordenadas atómicas existe un número muy pequeño de ellas con tales propiedades de simetría y coherencia que, al contrario que la gran mayoría, no se ((neutralizan en el promedio» de una medida macroscópica. Estas coordenadas son la energía, el volumen, los números de moles y otros parámetros extensivos termodinámicos macroscópicos. Los valores observados de estos parámetros caracterizan el estado termodinámico o *niacroestado* del sistema. Cada uno de tales macroestados es, por tanto, compatible con un número muy grande de *microestados,* o estados atómicos subyacentes.

Por ejemplo, consideremos dos sistemas simples contenidos en el interior de un cilindro aislado y separados por un pistón interno. El macroestado de tal sistema está caracterizado completamente por los parámetros extensivos de cada uno de los sistemas simples: $U^{(1)}$, $V^{(1)}$, $N_1^{(1)}, \ldots, N_r^{(1)}$ y $U^{(2)}$, $V^{(2)}$, $N_1^{(2)}, \ldots, N_r^{(2)}$. Sin embargo, para cualquier conjunto dado de valores de estas variables existe un número enorme de maneras en las que las moléculas del sistema pueden distribuirse en cada instante. Estas posiciones diferentes corresponden a distintos microestados, y se producen transiciones continuas entre los microestados a medida que las moléculas se desplazan de un punto a otro en el sistema.

Es una ley fundamental de la estadística cuántica que *todos los microrstados compatibles con un macroestado dado son igualmente probables en un sistema aislado.* Así, dos conjuntos *cualesquiera* de posiciones de las moléculas, compatible cada uno de ellos con los valores conocidos de energía, volumen y números de

moles, se producirán con igual probabilidad a medida que las moléculas danzan de un punto a otro siguiendo sus trayectorias aleatorias.

El significado profundo de la ley de equiprobabilidad de los microestados puede apreciarse analizando una sencilla analogía.

Consideremos una caja poco profunda que contiene una bola de acero, libre de rodar de un punto a otro. El fondo de la caja está dividido en un número muy grande de áreas de igual superficie, o *celdas.* Cada celda lleva un contacto eléctrico, que está abierto normalmente. pero que es cerrado por la bola de acero en el caso de que ésta, en su rodadura, llegue a pasar por la celda (Fig. B.l).

Una de las celdas está conectada a una luz roja, de tal modo que la luz roja se enciende si la bola pasa por dicha celda.

Cien celdas están conectadas a una luz amarilla, de tal forma que la luz amarilla se enciende si la bola rueda a través de cualquiera de las celdas de este campo amarillo.

Diez mil celdas están conectadas a una luz verde.

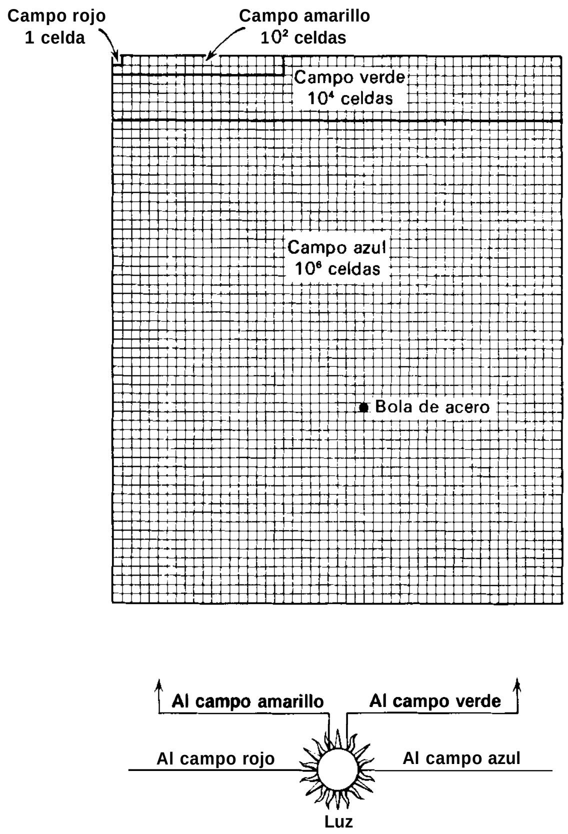


Figura B.1

Las restantes celdas, un millón, están conectadas a una luz azul.

La caja se agita mediante un vibrador mecánico, de tal modo que la bola rueda de un punto a otro rápida y aleatoriamente. De hecho, la bola se mueve tan aprisa que no podemos seguir con la vista su trayectoria. Podemos, no obstante, observar la mezcla de colores de las luces rápidamente destellantes, puesto que las mismas llegan a nuestro ojo con un color aparentemente único.

Puesto que todos los microestados (celdas) son igualmente probables, se producirán 10^6 destellos azules, 10^4 destellos verdes y 10^2 destellos amarillos por cada destello rojo. Dado que el número de destellos azules es mucho mayor que los de cualquier otro color, veremos solamente una luz azul, siendo inapreciable la ligera mezcla de otros colores.

Introduzcamos ahora una barrera en la caja, de tal modo que se impida el paso de la bola al campo azul. De nuevo, aquélla se hace rodar rapidamente y al azar, produciendo 10^4 destellos verdes y 10^2 destellos amarillos por cada destello rojo. El color aparente apreciado por el ojo es ahora el verde.

El macroestado (color) *observado es el correspondiente al número máximo de microestados* (celdas) *compatibles con las ligaduras impuestas.*

El hecho de que, en cada caso, un campo predomine sobre todos los demás es el resultado del rápido incremento en el número de celdas al pasar del campo rojo al amarillo, al verde y al azul. Si X es un parámetro que describe el macroestado (como, por ejemplo, la frecuencia de la luz) y si $N(X)$ es el número de celdas en el campo correspondiente. entonces $N(X)$ es una función que crece rapidamente con X. El valor de X observado es aquél que maximiza $N(X)$, sujeto a las ligaduras impuestas.

Es conveniente considerar, no $N(X)$, sino el logaritmo de $N(X)$. Los números así obtenidos son más manejables, y existen otras ventajas formales que expondremos más adelante. Como ln N es una función monótonamente creciente de N, maximizar N es equivalente a maximizar ln N.

La entropia del sistema se dejine como

$$S(X) = k \ln N(X) \tag{B.1}$$

donde k es la constante de Boltzman. Por consiguiente, el macroestado (X) observado es el que corresponde al valor máximo de la entropia que es compatible con las ligaduras impuestas. La rntropia de cualquier macroestado es proporcional al logaritmo del número de microestados asociados con dicho rnacroestado.

Las afirmaciones que anteceden, aunque hechas con referencia a un modelo de sistema muy artificial, son realmente generales. Tienen validez para cualquier sistema termodinámico aislado.

Veamos un segundo ejemplo, también muy artificial, aunque considerablemente más realista que el primero.

Consideremos un cilindro que contiene un pistón interno móvil y diatérmico. Existen $N^{(1)}$ moléculas a la izquierda del pistón y $N^{(2)}$ moléculas a su derecha (obsérvese que $N^{(1)}$ y $N^{(2)}$ son aquí números de moléculas y no números de moles; esto no es más una cuestión de conveniencia). Deseamos encontrar la posición del pistón en el equilibrio.

Empezamos por calcular la entropía en función de la posición del pistón. Para hacerlo tendremos que contar el número de microestados compatibles con una posición dada del pistón.

Es bastante complicado calcular el número real de microestados, dado que tendríamos que conocer exactamente de qué modo intervienen el movimiento de las moléculas y sus posiciones en una descripción atomística. No obstante, podemos llegar a una comprensión cualitativa satisfactoria de la situación contando el numero de microestados de una manera sencilla, sugerida por nuestro primer ejemplo.

Consideremos de nuevo el interior del cilindro subdividido en un numero muy grande, M, de celdas. Supondremos que una descripción adecuada del estado atómico de cada molécula se obtiene simplemente especificando la celda que ocupa aquélla en un momento dado. Resulta entonces sencillo contar el número de estados atómicos asociados con cualquier posición dada del pistón.

Sea V_0 el volumen total del cilindro, y sea $V^{(1)}$ el volumen a la izquierda del pistón, con lo que el volumen a la derecha del mismo será $V^{(2)} = V_0 - V^{(1)}$, como se ilustra en la figura B.2. El número de celdas a la izquierda del pistón será entonces $(V^{(1)}/V_0)M$, y el número de celdas a la derecha del mismo será $(V^{(2)}/V_0)M$. El número de modos en que las $N^{(1)}$ moléculas situadas a la izquierda pueden distribuirse entre las $(V^{(1)}/V_0)M$ celdas existentes a la izquierda es simplemente $[(V^{(1)}/V_0)M]^{N^{(1)}}$, sin más que tomar la precaución de despreciar aspectos tan complicados como la interferencia de las moléculas (cuando varias intentan ocupar la misma celda simultáneamente) y la «indistinguibilidad» mecanocuántica de las mismas. Análogamente, el número de modos en que las $N^{(2)}$ moléculas situadas a la derecha pueden distribuirse entre las $(V^{(2)}/V_0)M$ celdillas existentes a la derecha es simplemente $[(V^{(2)}/V_0)M]^{N^{(2)}}$. El número total de microestados del sistema global es el producto de estos números, o sea

$$\left(\frac{V^{(1)}}{V_0}M\right)^{N^{(1)}}\left(\frac{V^{(2)}}{V_0}M\right)^{N^{(2)}}$$

y la entropía es

$$S(V^{(1)}, N^{(1)}, V^{(2)}, N^{(2)}) = k\ln\left[\left(\frac{V^{(1)}}{V_0}M\right)^{N^{(1)}}\left(\frac{V^{(2)}}{V_0}M\right)^{N^{(2)}}\right] \tag{B.2}$$

$$S(V^{(1)}, N^{(1)}, V^{(2)}, N^{(2)}) = N^{(1)}k\ln\left(\frac{V^{(1)}}{V_0}M\right) + N^{(2)}k\ln\left(\frac{V^{(2)}}{V_0}M\right) \tag{B.3}$$

Esta es la ecuación fundamental del sistema. Debe observarse que la energía no aparece en ella, lo que resulta de nuestra simplificación del modelo, en el que hemos enfocado nuestra atención solamente sobre las posiciones de las moléculas e ignorado sus movimientos, despreciando así su energía cinética. A pesar de la simplicidad de este tratamiento, veremos que la ecuación fundamental (B.3) contiene de hecho las características esenciales que podrían esperarse.

Calcularemos ahora la posición de equilibrio del pistón buscando los valores de $V^{(1)}$ y $V^{(2)}$ que maximizan la entropía, sometidos a la condición de que

$$V^{(1)} + V^{(2)} = V_0 \tag{B.4}$$

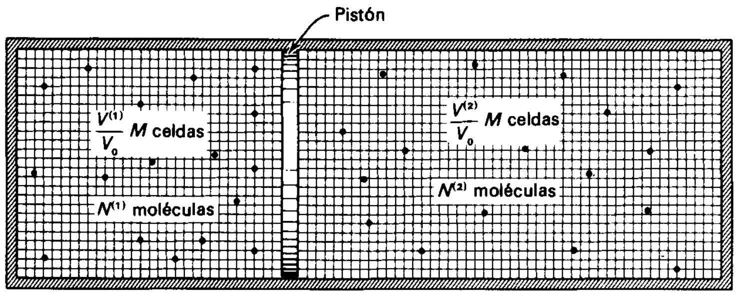


Figura B.2

Escribiremos la entropía en términos de $V^{(1)}$ exclusivamente, eliminando $V^{(2)}$ por la condición anterior:

$$S = N^{(1)}k\ln\left(\frac{V^{(1)}}{V_0}M\right) + N^{(2)}k\ln\left(\frac{V_0 - V^{(1)}}{V_0}M\right) \tag{B.5}$$

Derivando con respecto a $V^{(1)}$, se obtiene

$$\frac{\partial S}{\partial V^{(1)}} = \frac{N^{(1)}k}{V^{(1)}} - \frac{N^{(2)}k}{V_0 - V^{(1)}} \tag{B.6}$$

Haciendo esta derivada igual a cero y despejando $V^{(1)}$, resulta

$$\frac{V^{(1)}}{V_0} = \frac{N_1}{N_1 + N_2} \tag{B.7}$$

Esta solución es intuitivamente correcta; el pistón dividirá el volumen total en proporción directa a los números de moléculas existentes a su izquierda y a su derecha. Vemos, pues, que la ecuación fundamental **(B.3)** es razonable. En este caso, como en todos, la entropía es simplemente proporcional al logaritmo del número de microestados compatibles con un macroestado dado en un sistema aislado.

En los sistemas no aislados, la entropía viene dada por expresiones más complicadas, pero el significado intuitivo no se altera.

La ecuación fundamental **(B.3)** no es homogénea de primer orden. Este inconveniente deriva de la simplicidad de nuestro método de recuento de los estados. La ecuación correcta para el sistema considerado sería, en realidad, la dada en la sección **3.4.** Los términos que aparecen en la ecuación **B.3** son simplemente los términos dependientes del volumen de la ecuación **3.34.**

Debe hacerse una observación final relativa al hecho de haber elegido el logaritmo del número de microestados como valor de la entropía, en lugar del número de microestados propiamente dicho. Si consideramos dos sistemas que forman

uno compuesto, el número de microestados es multiplicativo. Es decir, el número de microestados del sistema compuesto es el ***producto*** de los números de microestados de cada subsistema. Por consiguiente, el logaritmo del número de microestados es aditivo (ecuación B.5). Al elegir la entropía como el logaritmo del número de microestados, se obtiene un parámetro ***extensivo,*** el cual se acomoda así de una forma natural al formalismo termodinámico, junto con la energía, el volumen y los números de moles.

Apéndice *C*

Equilibrio con ligaduras adiabáticas internas

El problema de la predicción del estado de equilibrio de un sistema compuesto con una pared interna adiabática es un problema muy delicado. Consideraremos en primer lugar el problema desde el punto de vista físico, y demostraremos que la solución no está totalmente determinada. Formularemos después el problema cuidadosamente en la representación entrópica, y encontraremos que la solución matemática está también sólo parcialmente determinada —exactamente en el mismo sentido que corresponde a la solución física esperada.

El problema físico puede apreciarse adecuadamente planteando un ejemplo particular. Consideremos un cilindro que contiene dos subsistemas separados por un pistón adiabático móvil. El pistón es impermeable a la materia, por lo que los números de moles de ambos subsistemas están fijos. Trataremos de buscar las condiciones de equilibrio.

Supongamos que las presiones de los dos subsistemas son inicialmente desiguales, y que el pistón se deja entonces libre, permitiéndose su movimiento espontáneo. Aquél se desplazará, por supuesto, hacia el subsistema de presión más baja. Si no existiese amortiguamiento viscoso en los sistemas, el pistón rebasaría la posición de equilibrio y oscilaría indefinidamente alrededor de ella sin llegar a alcanzarla. Pero en cualquier caso real, el movimiento del pistón provocará un amortiguamiento viscoso en los sistemas y su energía cinética finalmente llegará a disiparse. El pistón alcanzará el reposo en la posición en que las presiones de ambos subsistemas sean iguales. Ahora bien, es evidentemente imposible predecir las temperaturas finales de los subsistemas individuales, dado que éstas dependen de las viscosidades relativas de los dos subsistemas y de otros parámetros cinéticos que quedan fuera del dominio de la descripción termodinámica. Por esta razón, el estado de equilibrio del sistema no puede predecirse por completo, aunque podemos especificar la condición necesaria, pero no suficiente, de que $P^{(1)} = P^{(2)}$ en el equilibrio.

La situación física descrita puede reconsiderarse desde otro punto de vista. Supóngase que intentamos llegar al equilibrio, no por una simple liberación del pistón, sino acoplándolo a un foco de trabajo reversible y permitiéndole que se mueva lentamente, realizando trabajo cuasiestáticamente sobre el foco de trabajo reversible. Está claro que el pistón alcanzará el equilibrio cuando las presiones

de los dos subsistemas sean iguales. Tal como hemos descrito el proceso, la entropía de cada subsistema queda inalterada, y el estado de equilibrio final parece estar unívocamente determinado. Sin embargo, podemos darnos cuenta de que es posible alterar las entropías individuales a voluntad, manteniendo únicamente constante la suma de las mismas. Supóngase que retiramos una pequeña cantidad de energía en forma de calor del primer subsistema, reduciendo su entropia en $dS^{(1)} = dQ^{(1)}/T^{(1)}$. Introducimos luego una cantidad $dQ^{(2)}$ en el segundo subsistema, incrementando su entropía de tal modo que $dS^{(2)} = -dS^{(1)}$. Cada una de estas transferencias tiene lugar entre uno de los subsistemas y un agente externo, y no a través de la pared adiabática interna. El sistema puede, de nuevo, llegar al equilibrio como se ha descrito, pero las entropías de los subsistemas se habrán alterado en este caso. El estado de equilibrio final, por consiguiente, está definido sólo de manera incompleta, y únicamente puede predecirse la condición $P^{(1)} = P^{(2)}$.

Vamos a intentar ahora plantear el problema formalmente en la representación entrópica. La ecuación fundamental es

$$S = S^{(1)}(U^{(1)}, V^{(1)}) + S^{(2)}(U^{(2)}, V^{(2)}) \tag{C.1}$$

en la que hemos suprimido los números de moles (constantes) en la notación. La condición de clausura sobre el volumen es

$$V^{(1)} + V^{(2)} = V \quad \text{(constante)} \tag{C.2}$$

y debemos dar ahora expresión formal al significado de la ligadura adiabática. Como la pared no permite intercambio calorífico alguno, la variación de energía de cada subsistema se debe exclusivamente al término de trabajo, y la ligadura adiabática se expresa por la condición de que

$$dU^{(1)} = -P^{(1)}\,dV^{(1)}; \quad dU^{(2)} = -P^{(2)}\,dV^{(2)} \tag{C.3}$$

La variación de entropía total en un proceso virtual es ahora, según la ecuación 2.47,

$$dS = \frac{1}{T^{(1)}}\,dU^{(1)} + \frac{P^{(1)}}{T^{(1)}}\,dV^{(1)} + \frac{1}{T^{(2)}}\,dU^{(2)} + \frac{P^{(2)}}{T^{(2)}}\,dV^{(2)} \tag{C.4}$$

Insertando la condición adiabática (C.3), dS se anula idénticamente. Normalmente, esperaríamos obtener la condición de equilibrio introduciendo la condición de clausura (C.2) y posteriormente estableciendo $dS = 0$, pero la brusca desaparición de la cantidad dS a medio camino de nuestro cálculo impide indudablemente continuar el análisis. Como era de esperar por las razones fisicas, no existe una solución matemática del problema. Sin embargo, puede obtenerse una solución parcial dado que no hemos formulado todavía la segunda condición de clausura, la cual debe aplicarse a todo problema en la representación entrópica. Se trata de la condición de clausura sobre la energía:

$$U^{(1)} + U^{(2)} = U \quad \text{(constante)} \tag{C.5}$$

Tenemos entonces

$$dU^{(1)} = -dU^{(2)} \tag{C.6}$$

e, introduciendo las condiciones adiabáticas (C.3),

$$-P^{(1)}\,dV^{(1)} = P^{(2)}\,dV^{(2)} \tag{C.7}$$

Finalmente, de la ecuación C.2 se deduce $dV^{(1)} = -dV^{(2)}$, luego

$$P^{(1)} = P^{(2)} \tag{C.8}$$

Nuevamente, esta caracterización necesaria pero no suficiente del estado de equilibrio esta de acuerdo con las previsiones sobre bases físicas.

Apéndice D

Propiedades de los gases

La teoría termodinámica, como materia abstracta, no depende de la forma de la ecuación fundamental de ningún sistema en particular. No obstante, es interesante examinar las ecuaciones fundamentales explícitas de algunos sistemas particulares como ilustraciones representativas del formalismo general. Un sistema conveniente es el *gas ideal general*. del que es un caso especial el gas ideal monoatómico, descrito en la ecuación 3.4. Estudiaremos también diversos gases reales específicos.

D.l El gas ideal general de un solo componente

Si un gas compuesto por moléculas que no interaccionan entre sí se trata según la mecánica estadística clásica (es decir, según la mecánica estadística no cuántica), se encuentra que obedece la ecuación fundamental siguiente:

$$S = \frac{N}{N_0} S_0 + Nf\left(\frac{U}{N}\right) + NR \ln \left(\frac{V}{V_0} \frac{N_0}{N}\right) \tag{D.1}$$

La función $f(U/N)$ está determinada por la estructura interna de las moléculas y, por consiguiente, tiene una forma distinta para gases ideales diferentes. Más adelante volveremos a discutir la función $f(U/N)$, pero ahora vamos a considerar aquellas propiedades de un gas ideal que son independientes de la forma particular de $f(U/N)$. Supondremos. no obstante, que

$$f\left(\frac{U_0}{N_0}\right) = 0 \tag{D.2}$$

de tal modo que la entropía tiene el valor S, cuando el gas se encuentra en el estado de referencia U„ V_0, N„. Además, la derivada de **f** es intrínsecamente positiva, tal como lo exige el postulado III.

A bajas temperaturas, los efectos mecanocuánticos entran siempre en juego, invalidando el cálculo que conduce a la ecuacion D.1. Por otra parte, la ecuación fundamental de todos los gases reales se aproxima a la ecuación D.l a temperaturas suficientemente altas, por lo que esta ecuación fundamental es de gran importancia práctica.

Dado que la ecuacion fundamental D.l es válida únicamente a temperatura alta, no necesita satisfacer el postulado de Nernst, y de hecho no lo satisface.

Calculemos las ecuaciones de estado por derivación de la ecuacion fundamental:

$$\frac{1}{T} \equiv \frac{\partial S}{\partial U} = N \frac{df}{du}\frac{du}{dU} = \frac{df}{du} \tag{D.3}$$

Como f es función solamente de u, la temperatura es también función solamente de u, independiente de v. La función f puede escribirse, por tanto, como

$$f = \int_{U_0/N_0}^{U/N} \frac{df}{du} du = \int_{U_0/N_0}^{U/N} \frac{du}{T(u)} \tag{D.4}$$

y la ecuación fundamental se convierte en

$$S = \frac{N}{N_0} S_0 + N \int_{U_0/N_0}^{U/N} \frac{du}{T(u)} + NR \ln \left(\frac{V}{V_0} \frac{N_0}{N}\right) \tag{D.5}$$

La forma funcional no especificada de la relación $T(u)$ en esta ecuación corresponde a la relación funcional no especificada $f(u)$ en la ecuación D.1. Es decir, la función $T(u)$ depende de la estructura interna de las moléculas y varia de un gas ideal a otro.

La segunda ecuación de estado es

$$\frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{NR}{V} \tag{D.6}$$

o sea

$$PV = NRT \tag{D.7}$$

Así, esta conocida ecuación no depende de la forma particular de $f(u)$ o $T(u)$; se cumple para todos los gases ideales, con independencia de la estructura interna de las moléculas.

Finalmente, la tercera ecuación de estado es

$$\frac{\mu}{T} = -\frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{S_0}{N_0} - \int_{U_0/N_0}^{U/N} \frac{du}{T(u)} + \frac{U}{NT} - R \ln \left(\frac{V}{V_0} \frac{N_0}{N}\right) + R \tag{D.8}$$

en la que, para derivar, nos valemos de la relación matemática

$$\frac{d}{dx} \int_c^{g(x)} f(y)\, dy = f(g) \frac{dg}{dx} \tag{D.9}$$

D.2 Compresibilidad y coeficiente de dilatación de los gases ideales generales

Calculemos en primer lugar las magnitudes κ_T y a. A partir de la ecuación de estado (D.7), encontramos

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{P} \tag{D.10}$$

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T} \tag{D.11}$$

Asimismo, por la igualdad (ecuación 3.47)

$$c_P - c_v = \frac{TV\alpha^2}{N\kappa_T} \tag{D.12}$$

encontramos

$$c_P - c_v = R \tag{D.13}$$

Así, pues, κ_T, a y la diferencia $c_P - c_v$ son independientes de la estructura interna de las moléculas. La ecuación D.11 proporciona la base de un método práctico de determinación de la temperatura por «termometría de gases)).

Los calores específicos c_v y c_P dependen individualmente de la estructura interna de las moléculas del gas ideal.

Sin embargo, dado que T es función solamente de u, siendo independiente de *v*, se sigue que u es función solamente de T, independiente de *v*. Entonces, a su vez, c_v es función solamente de T, independiente de v:

$$c_v = c_v(T) \tag{D.14}$$

El hecho de que c_v sea función sólo de la temperatura sugiere una forma conveniente de reexpresar la ecuación fundamental (D.5). Introduzcamos en dicha ecuación el hecho de que

$$du = c_v(T)\, dT \tag{D.15}$$

y designemos $T(U_0/N_0)$ por T_0, la temperatura en el estado de referencia. Entonces

$$S = \frac{N}{N_0} S_0 + N\int_{T_0}^{T} \frac{c_v(T')}{T'}\, dT' + NR \ln \frac{V}{V_0}\frac{N_0}{N} \tag{D.16}$$

Además, integrando la ecuación D.15,

$$U = U_0 + N\int_{T_0}^{T} c_v(T')\, dT' \tag{D.17}$$

Las ecuaciones D.16 y D.17. consideradas conjuntamente, pueden considerarse como un par de ecuaciones paramétricas. La eliminación del parámetro T entre estas dos ecuaciones da la relación fundamental $S(U, V, N)$. La estructura interna de las moléculas se caracteriza por la dependencia de c_v con respecto a T.

Problemas—Sección D.2

D.2-1. Supongase que O_2 es un gas ideal con el calor especifico dado cn la tabla D.2. Utilizando las ecuaciones D.13, D.16 y D.17, hállese la ecuación fundamental explícita del oxígeno.

D.2-2. Hállense las ecuüciones dc las curvas adiabáticas en un plano T-V para el oxígeno, empleando los resultados del problema anterior. Hállense las ecuaciones de las curvas adiabáticas en un plano P-V.

Un mol de oxígeno en condiciones normales de temperatura y presión (0 C; 1 atm) se comprime adiabáticamente hasta que su temperatura se eleva a 1000 K. ;Cuál será su volumen final?

D.2-3. La velocidad del sonido cn un gas viene dada por

$$\text{velocidad} = \sqrt{B_s/\rho}$$

donde y es la densidad y B_s es el módulo volumétrico adiabático:

$$B_s = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S$$

Hállese la velocidad del sonido en el nitrógeno a P = 1 atm y T = 350 °C, 1000 °C y 1500 °C Utilícese el calor específico dado en la tabla D.2 y supóngase que el nitrógeno es un gas pcrfecto.

D.3 Relación de Gibbs-Duhem para el gas ideal general

La forma integrada de la relación de Gibbs-Duhem es una expresión que relaciona entre sí T, P y *p*. Es interesante examinar esta interrelación para un gas ideal general. La ecuación D.8 puede escribirse como

$$\mu = RT\left[\phi(T) + \ln \frac{NRT}{V}\right] = RT[\phi(T) + \ln P] \tag{D.18}$$

donde

$$\phi(T) = 1 - \frac{S_0}{N_0 R} - \frac{1}{R}\int_{U_0/N_0}^{U/N} \frac{du}{T(u)} + \frac{U}{NRT} - \ln \frac{N_0 RT}{V_0} \tag{D.19}$$

o bien, por la ecuación D.15,

$$\phi(T) = 1 - \frac{S_0}{N_0 R} - \frac{1}{R}\int_{T_0}^{T} \frac{c_v(T)}{T}\, dT + \frac{1}{RT}\int_{T_0}^{T} c_v\, dT + \frac{U_0}{N_0 RT} - \ln \frac{N_0 RT}{V_0} \tag{D.20}$$

Integrando por partes la primera integral se obtiene

$$\phi(T) = 1 + \frac{U_0 - TS_0}{N_0 RT} - \frac{1}{R}\int_{T_0}^{T} \frac{dT'}{T'^2}\left(\int_{T_0}^{T'} c_v \, dT''\right) - \ln \frac{N_0 RT}{V_0} \qquad (D.21)$$

Esta ecuación adquiere una forma más simple si reemplazamos c_v por c_P, de acuerdo con la ecuación D.13,

$$\phi(T) = \frac{U_0 + N_0 RT_0}{N_0 RT} - \frac{S_0}{N_0 R} - \frac{1}{R}\int_{T_0}^{T} \frac{dT'}{T'^2}\left(\int_{T_0}^{T'} c_P \, dT''\right) - \ln \frac{N_0 RT_0}{V_0} \qquad (D.22)$$

o bien, introduciendo la notación

$$h_0 = \frac{1}{N_0}(U_0 + N_0 RT_0) = \frac{1}{N_0}(U_0 + P_0 V_0) \qquad (D.23)$$

tendremos

$$\phi(T) = \frac{h_0}{RT} - \frac{S_0}{N_0 R} - \frac{1}{R}\int_{T_0}^{T} \frac{dT'}{T'^2}\left(\int_{T_0}^{T'} c_P \, dT''\right) - \ln P_0 \qquad (D.24)$$

Las ecuaciones D.24 y D.18 proporcionan juntas la forma más conveniente de la relación de Gibbs-Duhem entre los parámetros intensivos de un gas ideal general. Se hace referencia particularmente a estas ecuaciones en nuestro estudio de la termodinámica química.

D.4 El gas ideal monoatómico

Un caso especial del gas ideal general es el gas ideal monoatómico, estudiado en la sección 3.4, para el cual

$$c_v = \tfrac{3}{2} R \qquad (D.25)$$

Las condiciones que conducen a esta forma de calor específico se estudian en la sección siguiente, en la que se consideran formas más generales del calor específico.

La ecuación D.17 conduce a

$$U = \tfrac{3}{2} NRT \qquad (D.26)$$

y la ecuación D.16 se convierte en

$$S = \frac{N}{N_0} S_0 + \frac{3}{2} NR \ln \frac{T}{T_0} + NR \ln \left(\frac{V}{V_0}\frac{N_0}{N}\right) \qquad (D.27)$$

Eliminando T entre estas dos ecuaciones se obtiene la ecuación fundamental

$$S = \frac{N}{N_0} S_0 + NR \ln \left[\left(\frac{U}{U_0}\right)^{3/2} \frac{V}{V_0} \left(\frac{N_0}{N}\right)^{5/2}\right] \qquad (D.28)$$

de acuerdo con los resultados de la sección *3.4*

D.5 Calores específicos de los gases ideales

El calor especifico $c_v(T)$ de un gas ideal general se ha dejado sin especificar en la exposición anterior. El calor específico depende de la temperatura de un modo determinado por la estructura interna de las moléculas. No puede darse ninguna fórmula completamente general para esta dependencia, pero se han desarrollado varias fórmulas aproximadas. Cada una de ellas se basa en un modelo simplificado particular de la estructura molecular.

Puede imaginarse que una molécula individual de un gas posee diversos *modos de excitación*. Cada uno de esos modos es un posible almacén de energía. Así, la energía puede almacenarse en el modo de vibración de una molécula diatómica, vibrando entonces los dos átomos como si estuvieran interconectados por un resorte*. Asimismo, la energía puede almacenarse en los modos de rotación de una molécula diatómica; la molécula gira entonces como unas pesas de gimnasia alrededor de un eje perpendicular a la línea que une los átomos. Existen dos modos rotacionales para una molécula diatómica, que corresponden a los dos ejes perpendiculares a la línea que une los átomos. La rotación alrededor de la linea que une los átomos es insignificante, dado que los núcleos atómicos son esencialmente masas puntuales, y el momento de inercia clásico alrededor del eje molecular se anula. Los otros modos de excitación de una molécula diatómica son los modos electrónicos, que consisten en las diversas formas de excitación de los electrones a estados de energía más elevada. El modo vibracional único, los dos modos rotacionales y los diversos modos electrónicos son los únicos modos de excitación de una molécula diatómica.

Una molécula monoatómica. tal como la de un gas noble (argón, neón o xenón), no posee modos de excitación vibracionales ni rotacionales. Solamente posee modos electrónicos.

Una molécula poliatómica constituida por n átomos tiene $3n - 6$ modos vibracionales y *3* rotacionales, a no ser que los átomos estén situados según una línea recta. Para tal molécula lineal existen $3n - 5$ modos vibracionales y sólo dos rotacionales (compárese con el caso diatómico, en el que $n = 2$). Además, en todos los casos existen los modos electrónicos.

En la aproximación más sencilla. se encuentra que *cada modo de excitación contribuye aditiva e independientemente al calor específico.* Es decir, el calor específico puede representarse aproximadamente como una suma de términos, asociados

* Los modos de excitación vibracionales corresponden a los modos normales discutidos en la sección 1.1.

cada uno de ellos a un modo de excitación individual. Con mayor orden de precisión, se encuentra que cada modo de excitación altera ligeramente la contribución de los restantes, pero no nos preocuparemos por estos refinamientos.

Además de la contribución al calor específico debida a los modos de excitación. el calor específico a volumen constante contiene siempre un término $\frac{3}{2}R$. Puede considerarse que este término es consecuencia de la energía cinetica de traslación de las moléculas. El calor específico a volumen constante c_t es igual a $\frac{3}{2}R$ mas los términos correspondientes a cada uno de los modos de excitacion. Y, según la ecuación D.13. el calor específico a presión constante es igual a $\frac{5}{2}R$ más los términos correspondientes a cada modo de excitación.

La contribución a los calores específicos debida a los modos de excitación electrónicos es en general despreciable, salvo a temperaturas muy altas. La temperatura característica por encima de la cual los modos electrónicos comienzan a contribuir de modo apreciable al calor específico es del orden de 10 000 K. Sin

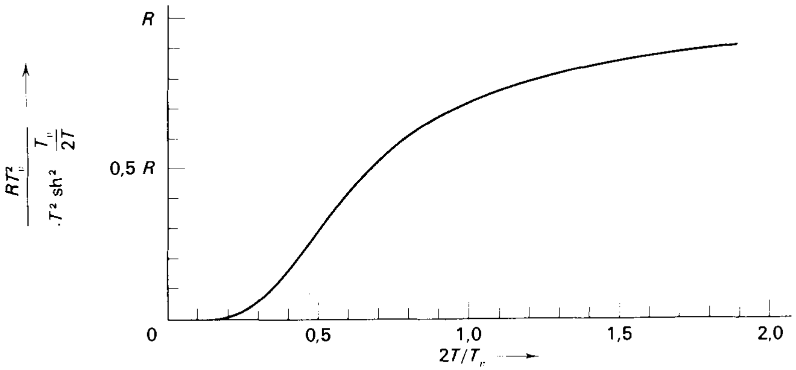


Fig. D.1 Contribución al calor específico de un modo vibracional de temperatura característica T_v.

embargo, en un pequeño número de gases excepcionales esta temperatura puede ser apreciablemente más baja; la contribución electrónica se hace significativa por encima de los 1000 K en un gas constituido por átomos libres de halógeno.

La contribución al calor específico correspondiente a cada modo de excitación rotacional es simplemente $\frac{1}{2}R$ a las temperaturas ordinarias. Esta contribución permanece constante al disminuir la temperatura, hasta que se alcanza una temperatura característica para cada gas, por debajo de la cual disminuye hasta hacerse cero a la temperatura cero. Esta temperatura característica es del orden de 5 K o menor para moléculas que no contengan átomos de hidrógeno; puede llegar a ser de 30 K para los hidruros diatómicos, y es del orden de la temperatura ambiente para el hidrógeno (H_2) y el deuterio (D_2) gaseosos. Por consiguiente, la contribución total de los modos rotacionales al calor específico, a temperaturas normales y para todos los gases excepto el H_2 y el D,, es R para las moléculas lineales y $\frac{3}{2}R$ para las moléculas no lineales.

La contribución final al calor especifico procede de los modos de excitación vibracionales. A cada modo de vibración está asociada una temperatura de vibración característica T,. La contribución de cada modo al calor específico es

$$c_v = R\frac{(T_v/2T)^2}{\text{sh}^2\,(T_v/2T)} \qquad \text{(D.29)}$$

Tabla D.1 Temperaturas **(K)** características de vibración para diversos gases

Moléculas diatómicas									
	N,: 1350	O,; 2240	CO; 3080						
	NO: 2700	ClH; 4150	BrH; 3680						
	Cl_2; 796	Br_2; 462	I_2; 307						
Moléculas triatómicos no lineales									
H_2O	2290	5250	5400						
H_2S	1855	3760	3860						
CH_2	2080	4270	4310						
SO_2	753	1660	1960						
NO_2	931	1900	2330						
Moléculas triatómicas lineales									
CO_2	960	960	2000	3380					
N_2O	847	847	1850	3200					
Moléculas poliatómicas lineales									
C_2H_2	880	880	1050	1050	2840	4730	4850		
Moléculas poliatómicas no lineales									
NH,	1368	2340	2340	4800	4910	4910			
CH_4	1880	1880	1880	2190	2190	4190	4350	4350	4350
Cl_4C	314	314	452	452	452	659	1120	1120	1120

Tomado de G. Hertzberg, Molecular Spectro and Molecular Structure: Vol. I, *Diatomic Molecules.* 2 "edición, © 1950. y Vol. II, *Infrared and Raman Spectra of Polyntomic Molecules. 2* ª edición, O 1945, D. Van Nostrand Company, Inc.. Princeton, New Jersey.

El comportamiento de esta contribución en función de T se representa en la figura D.1. Se hace igual a R a temperaturas apreciablemente mayores que T_v y cae a cero para temperatura cero.

Existe un término de la forma D.29 para cada modo vibracional, $3n - 5$ para las moléculas lineales y $3n - 6$ para cada molécula no lineal.

La temperatura caracteristica T de un modo vibracional es proporcional a la frecuencia natural con la que vibra la molécula. Por consiguiente, aquélla es máxima para las moléculas con fuerzas interatómicas intensas y átomos ligeros. En la tabla D.1 se dan valores representativos de T, para varios gases.

Sumando las contribuciones al calor especifico debidas a la traslación, la rotación y la vibración. se obtiene

$$c_v = \tfrac{3}{2}R \qquad \text{(moléculas monoatómicas)} \tag{D.30}$$

$$c_v = 3R + \sum_{T_v} R\left(\frac{T_v}{2T}\right)^2 \mathrm{sh}^{-2}\left(\frac{T_v}{2T}\right) \qquad \text{(moléculas no lineales)} \tag{D.31}$$

$$c_v = \frac{5}{2}R + \sum_{T_v} R\left(\frac{T_v}{2T}\right)^2 \mathrm{sh}^{-2}\left(\frac{T_v}{2T}\right) \qquad \text{(moléculas lineales)} \tag{D.32}$$

Tabla D.2 Calores específicos de diversos gases

$$c_P = A + BT + CT^2$$

	A $\frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$	B $\frac{10^{-3}\text{ cal}}{\text{mol K}^2}$	C $\frac{10^{-6}\text{ cal}}{\text{mol K}^3}$
H_2	6,88	0,066	+0,279
N_2, BrH	6,30	1,819	−0,345
O_2	6,26	2,746	−0,770
CO, IH	6,25	2,091	−0,459
NO	6,21	2,436	−0,612
ClH	6,64	0,959	−0,057
SH_2	6,48	5,558	−1,204
H_2O	6,89	3,283	−0,343
SO_2	8,12	6,825	−2,103
CNH	7,01	6,600	−1,642
CO_2	6,85	8,533	−2,475
COS	8,32	7,224	−2,146
CS_2	9,76	6,102	−1,894
NH_3	5,92	8,963	−1,764
C_2H_2	8,28	10,501	−2,644
CH_4	3,38	17,905	−4,188

Recopilado por W. M. C. Bryant. Reproducido, con autorización, de *Heat and Thermodynamics*, por *M. W.* Zemansky, 4.ª edición, 1957, McGraw-Hill Book Company, Inc., Nueva York.

Los sumatorios contenidos en estas ecuaciones están extendidos a los diversos valores de T_v para cada modo vibracional; el sumatorio de la ecuación D.31 contiene 3n − 6 términos, y el de la ecuación D.32 contiene 3n − 5 términos, siendo *n* el número de átomos por molécula. La ecuación D.30 debe compararse con la ecuación D.25.

En las ecuaciones anteriores se admite implícitamente que la temperatura es

superior a la temperatura característica para la rotación, e inferior a la temperatura característica para las excitaciones electrónicas.

Para los fines prácticos, es conveniente representar las ecuaciones tales como las D.31 y D.32 por expresiones algebraicas aproximadas sencillas. En tal procedimiento, el calor específico se representa por una serie de potencias de T, con coeficientes determinados empíricamente. Se halla que tres términos del desarrollo son suficientes para representar el calor específico con un error inferior al 2 por 100 en el intervalo de temperaturas comprendido entre 300 y 2000 K:

$$c_P = A + BT + CT^2 \tag{D.33}$$

En la tabla D.2 se dan los coeficientes A, B y C para diversos gases.

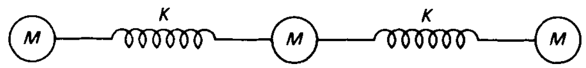
Problemas—Sección D.5

D.5-1. Tómese un gas cualquiera de los incluidos en las tablas D.1 y D.2. Represéntese su calor específico en función de la temperatura, utilizando las ecuaciones D.31 o D.32. Represéntese gráficamente su calor específico, empleando la ecuación D.33. ¿Se aproxima la ecuación D.33 razonablemente a la ecuación D.31 o la D.32?

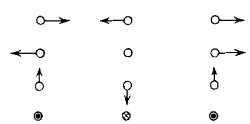
D.5-2. Utilizando los datos que figuran en la tabla D.1, y suponiendo que el Cl_2 es un gas ideal, represéntese el coeficiente de dilatación adiabático $(1/V)(\partial V/T)_S$ en función de la temperatura entre 100 y 5000 K.

D.5-3. Una molécula triatómica está compuesta por tres átomos idénticos. No se sabe si la estructura correcta es la configuración lineal o la configuración en triángulo equilátero, y se desea discernir entre dichos modelos por medidas de calor especifico.

Si se selecciona el siguiente modelo lineal,



los modos vibracionales y sus frecuencias naturales son

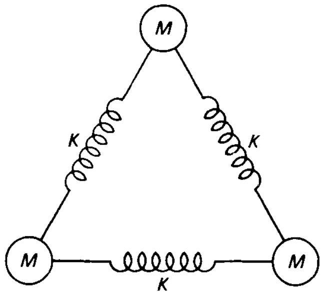


$$\nu_1 = 2\pi\sqrt{3K/M}$$
$$\nu_2 = 2\pi\sqrt{K/M}$$
$$\nu_3 \simeq 0$$
$$\nu_4 \simeq 0$$

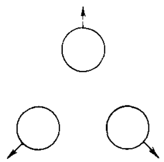
El cuarto de estos modos es idéntico al tercero, sin más que considerar un giro de 90' alrededor del eje de la molécula.

Sea $T_v = (h/k)\nu_v$, donde ν_v es la frecuencia natural de un modo vibracional dado, h es la constante de Planck, k es la constante de Boltzmann, y T_v es la temperatura característica para el modo en cuestión. Represéntese entonces c_v en función de $T/[(h/k)\sqrt{K/M}]$ para el modelo lineal de la molécula.

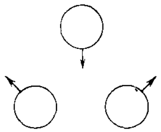
Si se selecciona el siguiente modelo en triángulo equilátero,



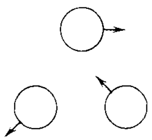
los modos vibracionales y sus frecuencias naturales son



$$\nu_1' = 2\pi\sqrt{3K/M}$$



$$\nu_2' = 2\pi\sqrt{3K/M}$$



$$\nu_3' = 2\pi\sqrt{3K/M}$$

Represéntese nuevamente c_v en función de $T/[(h\, k)\sqrt{K/M}]$.

Razónese cómo podría determinarse la estructura por medidas del calor específico. ¿Podría determinarse también la constante de fuerza del enlace, K?

D.5-4. Se lleva medio mol de oxígeno a lo largo de los procesos siguientes. Desde el estado inicial ($V_0 = 2$ litros, $P_0 = 1$ atm) el gas se expande a presión constante hasta un volumen de 30 litros. Se calienta después a volumen constante, hasta que su presión final es 100 atm. Hállese el calor total absorbido en este proceso. Supóngase que el oxígeno es un gas ideal con el calor especifico dado en la tabla D.2.

D.5-5. Dos moles de CO_2 a la temperatura inicial de 500 °C y a la presión de 20 atm se expanden adiabáticamente hasta que la temperatura final es 100 "C. Represéntese la curva

adiabática en un diagrama P-V. Hállese la presión final. Supóngase que el CO, es un gas ideal con el calor especifico dado en la tabla D.2.

D.5-6. A partir de los datos de la tabla D.2, hállese la ecuación fundamental del N,.

D.5-7. Supóngase que el SH_2 es un gas ideal con el calor especifico dado en la tabla D.2. Hállese el cambio de entropia que acompaña a un cambio en su estado desde T = 300 K, P = 1 atm hasta T = 1000 K, P = 1/10 atm.

D.6 El gas ideal multicomponente

El mismo tipo de cálculo estadístico que lleva a la ecuación fundamental de un gas ideal de un solo componente conduce a la ecuación fundamental para un gas ideal con varios componentes.

Supongamos primero que tenemos varios gases ideales de un solo componente *separados*. La ecuación fundamental del gas *j*-simo está dada por las ecuaciones paramétricas

$$S = \frac{N}{N_0} S_{0j} + N \int_{T_0}^{T} \frac{c_{vj}(T')}{T'}\, dT' + NR \ln\left(\frac{V}{V_0}\frac{N_0}{N}\right) \tag{D.34}$$

$$U = U_{0j} + N \int_{T_0}^{T} c_{vj}(T')\, dT' \tag{D.35}$$

Debe tenerse presente que al especificar el estado de referencia para cada gas hemos adoptado el convenio de que T_0, V_0 y N, son iguales para todos ellos. En cambio, U, y S_0 varían de un gas a otro y por consiguiente llevan el subíndice **j** en las ecuaciones anteriores.

Si se mezclan los diversos gases de un solo componente para constituir un gas ideal multicomponente, la ecuación fundamental será

$$S = \sum_j N_j \left(\frac{S_{0j}}{N_0}\right) + \sum_j N_j \int_{T}^{T} \frac{c_{vj}}{T'} dT' + \sum_j N_j R \ln\left(\frac{V}{V_0}\frac{N_0}{N_j}\right) \tag{D.36}$$

$$U = \sum_j N_j \left(\frac{U_{0j}}{N_0}\right) + \sum_j N_j \int_{T_0}^{T} c_{vj}(T')\, dT' \tag{D.37}$$

Es decir, la entropía de una mezcla de gases ideales es igual a la suma de las entropías que tendría cada uno de ellos si cada uno ocupara, por sí solo, todo el volumen a la misma temperatura. Y la energía de la mezcla es la suma de las energías que tendría cada uno de los gases individuales a la misma temperatura. Estas afirmaciones se conocen como *teorema de Gibbs.*

Es interesante comprobar que la cantidad T, que interviene en las ecuaciones D.36 y D.37 como parámetro, conserva su significado de *temperatura termodinámica.* Esto puede hacerse calculando la derivada

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_1, N_2, \ldots} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V, N_1, N_2, \ldots} \Bigg/ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V, N_1, N_2}$$

Para encontrar las ecuaciones de estado, calcularemos primero la presión. La definición puede reexpresarse de un modo más conveniente para realizar el cálculo con la forma paramétrica de la ecuación fundamental:

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N_1,N_2,\ldots} = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N_1,\ldots}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N_1,\ldots}$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N_1,\ldots}\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,N_1,\ldots}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N_1,\ldots} \qquad \text{(D.38)}$$

Pero la constancia de U, N_1, N_2, ... implica la constancia de T, N_1, N_2, ..., dado que en nuestro caso U es función solamente de T y de los números de moles. Entonces, la ecuación D.38 se convierte en

$$P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N_1,\ldots}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N_1,\ldots}\Big/\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N_1,\ldots} \qquad \text{(D.39)}$$

Estas derivadas pueden evaluarse directamente a partir de las ecuaciones D.36 y D.37, y se encuentra:

$$P = \frac{(\Sigma N_j)RT}{V} \qquad \text{(D.40)}$$

o sea

$$PV = NRT \qquad \text{(D.41)}$$

donde N es la suma de los números de moles. La ecuación de estado (D.41) es formalmente idéntica a la correspondiente ecuación de estado de un gas ideal con un solo componente; α, κ_T y $(c_P - c_V)$ tienen, por consiguiente, los valores dados por las ecuaciones D.10-D.13.

El potencial químico del componente j-simo de la mezcla se calcula fácilmente recordando que

$$dU = T\,dS - P\,dV + \sum_j \mu_j\,dN_j \qquad \text{(D.42)}$$

de donde, escribiendo $dN_k = 0$ para todo $k \neq j$,

$$\mu_j = \left(\frac{\partial N}{\partial N_j}\right)_{V,T,N_1,N_2,\ldots} - T\left(\frac{\partial S}{\partial N_j}\right)_{V,T,N_1,N_2,\ldots} \qquad \text{(D.43)}$$

Evaluando estas derivadas a partir de las ecuaciones D.36 y D.37 y reemplazando c_v por c_P como en la sección D.3, se obtiene

$$\mu_j = \frac{U_{0j} + N_0RT_0}{N_0} - T\frac{S_{0j}}{N_0} + \int_{T_0}^{T} c_{Pj}\,dT' - T\int_{T_0}^{T}\frac{c_{Pj}}{T'}\,dT' +$$

$$+ RT\ln\left(\frac{N_jRT}{V}\,\frac{V_0}{N_0RT_0}\right) \qquad \text{(D.44)}$$

$$\mu_j = \frac{U_{0j} + N_0RT_0}{N_0} - T\frac{S_{0j}}{N_0} - RT\ln\left(\frac{N_0RT_0}{V^0}\right) -$$

$$- T\int_{T_0}^{T}\frac{dT'}{T'^2}\int_{T_0'}^{T'} c_P\,dT'' + RT\ln\left(P\frac{N_j}{N}\right) \qquad \text{(D.45)}$$

Se encuentra así que

$$\mu_j = RT(\phi_j(T) + \ln P_j) \qquad \text{(D.46)}$$

donde $\phi_j(T)$ se define como en la ecuación D.22 ó D.24, y donde *la presión parcial del componente j-simo,* P_j, se define por

$$P_j = P\frac{N_j}{N} \qquad \text{(D.47)}$$

Las presiones parciales son conceptos puramente matemáticos, sin significado físico directo. *El potencial químico de un componente simple de una mezcla de gases perfectos es igual al potencial quimico que dicho componente tendría él solo si se encontrara a la misma temperatura y a la presión* P_j.

Volviendo a la ecuación D.36 y al teorema de Gibbs, observaremos que la aditividad de la entropia cuando ésta se expresa en función de T y V *no* implica aditividad cuando se expresa en función de otras variables. Por ejemplo, consideremos varios gases de un solo componente separados, todos ellos a la temperatura T y a la presión P. A partir de la ecuación D.34 y de la ecuación de estado, podemos escribir la entropía de cada gas como

$$S_j = \frac{N}{N_0}S_{0j} + N\int_{T_0}^{T}\frac{c_{vj}(T')}{T'}\,dT' + NR\ln\frac{N_0RT}{PV_0} \qquad \text{(D.48)}$$

Reemplazando ahora V por P en la ecuación D.36, se encuentra para la mezcla

$$S = \sum_j N_j\left(\frac{S_{0j}}{N_0}\right) + \sum_j N_j\int_{T_0}^{T}\frac{c_{vj}}{T'}\,dT' + \sum_j N_jR\ln\frac{N_0RT}{PV_0} - \sum_j N_jR\ln\frac{N_j}{N} \qquad \text{(D.49)}$$

Es decir, la entropía de una mezcla de gases ideales es igual a la suma de las entropías que tendrían los gases individuales si cada uno de ellos se encontrara a las mismas temperatura y presión que la mezcla, *mas un término correctivo.* Este termino correctivo recibe el nombre de *entropía de mezcla, y* viene dado por

$$\Delta S_{\text{mezcla}} = -R\sum_j N_j\ln\frac{N_j}{N} \qquad \text{(D.50)}$$

Problemas—Sección D.6

D.6-1. Diez gramos de cada uno de los gases He, N, y O, se encuentran en recipientes separados, a la presión de 1 atm y a la temperatura de 150 °C. Se abren las válvulas que comunican los tres recipientes y se d' ja que el sistema alcance el equilibrio. Se supone que las paredes de los recipientes son rígiuas y adiabaticas. y que los gases son ideales. ¿Cuáles serán la temperatura y la presión finales de la mezcla de gases'? ¿Cuál es el cambio de entropía?

D.6-2. Si la presión inicial de cada uno de los tres gases del problema D.6-1 es 1 atm, pero las temperaturas iniciales son 100, 150 y 200 'C. respectivamente, ¿cuáles serán la temperatura y la presión finales, y cuál el cambio de entropía?

D.6-3. Si la temperatura inicial de cada uno de los tres gases del problema D.6-1 es 150 °C, pero las presiones iniciales son 1,0, 1,5 y 2,0 atm, respectivamente. ¿cuáles serán la temperatura y la presión finales; y cuál el cambio de entropía?

D.6-4. Hállese la capacidad calorífica a presión constante de una mezcla de 30 g de O_2 y 70 g de I_2. En particular, determínense los valores de la capacidad calorifica a 200. 500 y 4000 K.

D.6-5. Se observa que la velocidad del sonido en una cierta mezcla de xenón e IH es 162,0 m/s a 0 "C. El xenón es un gas inerte (monoatomico) con peso atómico 131,3. El peso atómico del I es 126,9. El calor especifico del IH se da en la tabla D.2. ¿Cuál es la composición de la mezcla'?
Nota. Recuérdese el problema D.2-3.

D.6-6. Supóngase que el aire está constituido por $\frac{4}{5}$ de N, y $\frac{1}{5}$ de O,. Utilizando los datos de calor específico dados en la tabla D.2, hállese la ecuación fundamental del aire.

D.7 Gases no ideales. Desarrollo del virial

Todos los gases se comportan como ideales a temperaturas y volumen molar suficientemente altos. Sin embargo, a medida que disminuye el volumen molar (V/N), los gases reales exhiben un comportamiento más complicado. Cuando un gas se comprime, sus propiedades se apartan al principio sólo ligeramente de las de un gas ideal. En cambio, bajo una compresión suficiente, todo gas real sufre una condensación al estado líquido o sólido. en los cuales sí se aleja mucho del comportamiento ideal. Los fenómenos de condensación se estudiarán más adelante; en esta sección describiremos las propiedades de los gases reales solamente en la región en la que los mismos se desvían ligeramente del comportamiento ideal.

Cuando los gases reales se apartan del comportamiento del gas ideal. sus ecuaciones fundamentales se vuelven analíticamente complicadas. Es más conveniente estudiar sus propiedades en términos de las ecuaciones de estado que en términos de la ecuacion fundamental. Recordemos, sin embargo, que dos ecuaciones de estado son equivalentes, salvo una constante aditiva, a la ecuación fundamental.

Consideremos en primer lugar la ecuación de estado del gas ideal:

$$\frac{P}{T} = \frac{R}{v} \tag{D.51}$$

Se encuentra que, al disminuir v, las propiedades de todo gas real pueden expresarse en forma de serie de potencias de $1/v$:

$$\frac{P}{T} = \frac{R}{v}\left(1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \cdots\right) \tag{D.52}$$

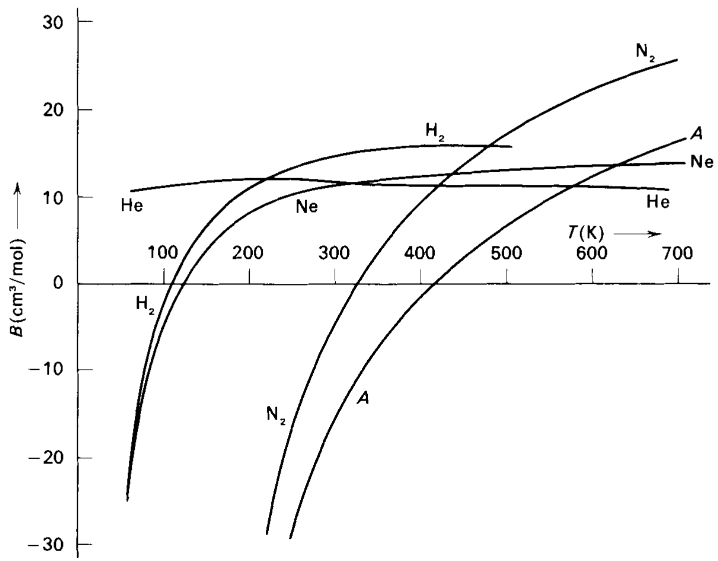


Fig. D.2 Segundo coeficiente del virial en función de la temperatura para varios gases. Medidas realizadas por Holborn y Otto. Datos tomados de *Statistical Thermodynamics*, por R. *H*. Fowler y E. **A.** Guggenheim. Cambridge University Press, 1939.

Los coeficientes $B(T)$, $C(T)$, . . . son funciones de la temperatura. La forma de estas funciones depende de los tipos de fuerzas intermoleculares en el gas. $B(T)$ se denomina segundo *coeficiente* del *virial*, $C(T)$ tercer *coeficiente* del virial, etc.

En la figura D.2 se representa el segundo coeficiente del virial, en función de la temperatura, para varios gases.

El calor específico c_v de un gas real depende también de los coeficientes del virial. Se halla, por cálculos de mecánica estadística, que

$$c_v(\text{real}) = c_v(\text{ideal}) - \frac{R}{v}\frac{d}{dT}\left(T^2\frac{dB}{dT}\right) - \frac{R}{2v^2}\frac{d}{dT}\left(T^2\frac{dC}{dT}\right) \tag{D.53}$$

donde c_v(ideal) es el calor específico del gas ideal, como se describe en la sección D.5.

Las ecuaciones D.52 y D.53 determinan la ecuación fundamental como sigue.

Escribiremos

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv \qquad (D.54)$$

de donde

$$ds = \frac{c_v(T)}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv \qquad (D.55)$$

La integración de esta ecuación da

$$s = s(T, v) \qquad (D.56)$$

Tenemos también

$$u = \int c_v \, dT \qquad (D.57)$$

Estas dos ecuaciones constituyen una representación paramétrica de la ecuación fundamental; eliminando T entre ambas se obtiene $s(u,$ c).

Es interesante estudiar un modelo teórico simple de las interacciones moleculares. Se trata del denominado modelo de «esfera dura». Las moleculas se tratan como si fuesen bolas rígidas diminutas, que no ejercen fuerza más que cuando están en contacto. Este modelo permite obtener coeficientes del virial, todos los cuales son constantes. Cada coeficiente del virial puede expresarse en función del volumen de una molécula individual:

$$B = 4N_A\tau \qquad C = 10N_A^2\tau^2 \qquad D = 18{,}362N_A^3\tau^3 \qquad (D.58)$$

donde N, es el número de Avogadro y τ es el volumen de una molécula considerada como esfera dura.

El examen de la figura *D.2* indica que los segundos coeficientes del virial de los gases reales no son generalmente constantes, por lo que la hipótesis de las moleculas esféricas duras no constituye un modelo muy realista. No obstante, si el segundo coeficiente del virial empírico es aproximadamente constante dentro de un intervalo de temperatura razonable, como sucede en el caso de He, Ne y H_2, puede obtenerse una cruda estimación del volumen molecular a partir de la ecuación *D.58.*

Los coeficientes del virial de los gases multicomponentes no están determinados completamente por los coeficientes del virial de cada uno de los componentes.

Para una mezcla de N, moles del componente 1 y N, moles del componente *2,* la ecuación de estado de la mezcla tiene la forma del virial de la ecuación *D.52,* con

$$B(T) = \left(\frac{N_1}{N}\right)^2 B_1(T) + 2\frac{N_1}{N}\frac{N_2}{N} B_{12}(T) + \left(\frac{N_2}{N}\right)^2 B_2(T) \qquad (D.59)$$

donde $B_1(T)$ y $B_2(T)$ son los coeficientes del virial de los componentes individuales, y donde $B_{12}(T)$ es un nuevo coeficiente. Análogamente. el tercer coeficiente del virial es cúbico en las fracciones molares, y el coeficiente n-simo del virial es de orden n-simo en las fracciones molares.

Problemas—Sección D.7

D.7-1. **A** partir del segundo coeficiente del virial del He, que se da en la figura D.2, hállese el volumen de un átomo de He. Demuéstrese que este volumen corresponde a un radio del orden de 10^{-8} cm.

D.7-2. Hállese la ecuacion fundamental de un gas monoatómico constituido por esferas duras. despreciando todos los coeficientes del virial más allá del tercero.

D.8 Ecuaciones de estado de van der Waals y Berthelot

Además de la ecuación de estado en la forma virial (ecuación D.52), se han ideado varias expresiones cerradas. Estas expresiones son fenomenológicas; es decir, se han ideado meramente para adaptarse al comportamiento empírico, con poca o ninguna base teórica. Sin embargo, pueden ser extremadamente útiles, y se ha propuesto un gran número de ellas. Una de las más sencillas y más Útiles es la ecuación de estado de van der Waals:

$$p = \frac{NRT}{V - bN} - \frac{N^2 a}{V^2} \qquad (D.60)$$

en la que a y b son constantes. Esta ecuacion no sólo se adapta perfectamente al comportamiento de la mayoría de los gases en la región en que son casi ideaies, sino que describe también el comportamiento en la fase líquida. En el capítulo 9 se da una discusión detallada de la ecuación de van der Waals en la región de condensación gas-líquido. Los valores de las constantes de van der Waals a y b para varios gases comunes se recogen en la Tabla D.3.

Tabla D.3 Constantes de la ecuación de estado de van der Waals

Gas	a (10^6 atm cm^h)	b (cm^3)
He	0,03415	23,71
Ne	0,2120	17,10
H_2	0,2446	26,61
A	1,301	30,22
N_2	1,346	38,52
O_2	1,361	32,58
CO	1,486	39,87
CO_2	3,959	42,69
N_2O	3,788	44,18
H_2O	5,468	30,52
Cl_2	6,501	56,26
SO,	6,707	56,39

Tomado de Paul S. Epstein. *Textbook of Thermodynamics*, John Wiley and Sons, Nueva York, 1937.

La ecuación de estado de Berthelot es

$$P = \frac{NRT}{V - b'N} - \frac{N^2a'}{TV^2} \tag{D.61}$$

en la que a' y b' son constantes. Al parecer, esta ecuación representa las propiedades de los gases reales de forma algo mas satisfactoria que la ecuación de van der Waals.

Problemas—Sección D.8

D.8-1. Demuéstrese que los coeficientes del virial de un sistema que obedece la ecuación de estado de van der Waals son

$$B = b - \frac{a}{RT}$$

$$C = b^2$$

D.8-2. Demuéstrese que los coeficientes del virial de un sistema que satisface la ecuación de estado de Berthelot son

$$B = b' - \frac{a'}{RT^2}$$

$$C = b'^2$$

Apéndice E

Propiedades de los sólidos y líquidos simples

E.1 Propiedades generales

La teoría termodinámica, tal como se desarrolla en el texto, subraya el papel central desempeñado por la ecuación fundamental de un sistema termodinámico. Tal ecuación contiene toda la información termodinámica referente al sistema. En el apéndice D se describen las ecuaciones fundamentales de los gases como ilustraciones de la teoría general. Lamentablemente, no siempre es factible calcular o determinar la ecuación fundamental de un sistema termodinámico, y hemos de conformarnos con menos información. Esta menor información puede ser simplemente una ecuación de estado, o puede encontrarse en alguna otra forma equivalente. Esta es, de hecho, la situación habitual en el caso de los sistemas líquidos o sólidos. Para ilustrar el tipo de información termodinámica de que se dispone generalmente en el caso de los sistemas reales, describiremos en este apéndice las propiedades generales de los sistemas líquidos y sólidos.

La razón de que se disponga de ecuaciones fundamentales para los gases pero no, en general, para sólidos y líquidos es evidente. Desde el punto de vista cuántico-estadístico, los gases son relativamente simples porque sus moléculas son casi independientes. En cambio, las moléculas de los sólidos y de los líquidos interactúan fuertemente y conducen a dificultades enormes en el análisis matemático de los modelos cuántico-estadísticos. Aún así, el tratamiento matemático para los sólidos es algo más manejable que para los líquidos, debido a que las moléculas de los sólidos se encuentran localizadas en una disposición regular, mientras que las moléculas de los líquidos están distribuidas aleatoriamente. En consecuencia, veremos que las propiedades de los sólidos tienen una base teórica más completa que las de los líquidos.

Una organización conveniente de las propiedades conocidas de líquidos y sólidos consiste en expresar la dependencia de las cuatro magnitudes a, κ_T, c_P y c_v respecto a la temperatura y a la presión. Las tres primeras de estas magnitudes pueden medirse de forma relativamente directa, aunque ninguna de estas determinaciones es realmente sencilla a temperaturas muy bajas o muy altas o a presión elevada. El calor específico a volumen constante es muy difícil de medir, debido a

la falta de rigidez estricta de todo recipiente, pero c_v puede relacionarse con los otros coeficientes por la ecuación 3.47:

$$c_v = c_P - \frac{Tv\alpha^2}{\kappa_T} \tag{E.1}$$

Para medir las características generales, que se consideran a continuación con mayor detalle, se encuentra el comportamiento siguiente para la mayoría de los líquidos y sólidos. Los cuatro coeficientes a, κ_T, c, y c_P son aproximadamente independientes de la presión. El coeficiente de dilatación a depende de la temperatura, siendo cero a temperatura cero y creciendo generalmente con la temperatura, tanto en la fase sólida como en la líquida. El coeficiente de compresibilidad isotérmica, κ_T, es muy pequeño; es del orden de 10^{-4} atm^{-1} tanto para los líquidos como para los sólidos. Varía ligeramente con la temperatura pero, dado que es tan pequeño, en general no se comete error apreciable si se lo considera constante. Finalmente, c_P es para algunos líquidos prácticamente independiente de la temperatura, mientras que para los sólidos tanto c, como c_P dependen de la temperatura. Existe una extensa teoría de la dependencia de c_v con respecto a la temperatura para los sólidos, que se describirá más adelante.

E.2 Líquidos

Antes de considerar las propiedades de los líquidos con mayor detalle, debe indicarse que la distinción entre gases y líquidos es un tanto sutil. En las proximidades de la ***temperatura crítica*** y de la ***presión crítica,*** las cuales se definen y estudian en el capítulo 9, la distinción desaparece. Sin embargo, a temperaturas y presiones alejadas de estos valores singulares, la distinción es clara e intuitiva. La descripción de los líquidos que se da a continuación es válida únicamente lejos de la temperatura y la presión criticas.

Tabla E.1 Variación de las propiedades del mercurio con la presión a 0 °C

p kg/cm² (=0,968 atm)	v cm³/mol	$10^6\alpha$ K^{-1}	$10^{12}\kappa_T$ cm²/dina (= 1,013 x 10^6 atm^{-1})	c_P cal/mol K	c_v cal/mol K
0	14,72	181	3,88	6,69	5,88
1000	14,67	174	3,79	6,69	5,92
2000	14,62	168	3,66	6,69	5,96
3000	14,57	164	3,60	6,68	5,97
4000	14,51	160	3,48	6,68	5,98
5000	14,45	158	3,38	6,68	5,98
6000	14,42	155	3,25	6,68	5,99
7000	14,38	152	3,12	6,68	5,99

Reproducido, con autorización, de ***Heat and Thermodynamics***, por M. W. Zemansky, 4.ª edición, 1957, McGraw-Hill Book Company, Inc.. Nueva York.

Hemos subrayado en la sección anterior que a, κ_T, c, y c_P son todos ellos aproximadamente independientes de la presión. La dependencia de estas magnitudes respecto a la presión se muestra en la tabla E.1 para el mercurio. Se ve que el calor específico a presión constante c_P sufre un cambio insignificante a lo largo de un intervalo de presión de 7000 atm. La dependencia de a y κ_T respecto a la presión es algo mayor, siendo sus cambios aproximadamente del 16 y 20 por 100, respectivamente, en un intervalo de 7000 atm. No obstante, en la región de presiones de interés práctico, de 0 a 100 atm, las variaciones son sólo del orden del 0,4 y 0,24 por 100, respectivamente. Otros líquidos muestran dependencias del mismo orden con respecto a la presión, por lo que a, κ_T, c, y c_P pueden considerarse independientes de la presión para todos los fines prácticos.

Consideremos sucesivamente la dependencia de a, κ_T y los calores específicos respecto a la temperatura.

La dependencia de a con respecto a la temperatura puede representarse por un desarrollo en serie de la forma

$$\alpha = \alpha_0 + 2\alpha_1(T - T_0) + 3\alpha_2(T - T_0)^2 + \cdots \tag{E.2}$$

donde T_0 es una temperatura de referencia adecuadamente elegida. En la tabla E.2 se dan los valores de α_0, a, y a, para varios líquidos comunes. Puede observarse en dicha tabla que a es del orden de 10^{-3} K^{-1} y que su variación es del orden de un 10 por 100 entre 0 y 100 'C.

La ecuación E.2 es equivalente al desarrollo del volumen molar en serie de potencias de T – T_0 para P constante:

$$v(T, P) = v(T_0, P)[1 + \alpha_0(T - T_0) + \alpha_1(T - T_0)^2 + \alpha_2(T - T_0)^3 + \cdots] \tag{E.3}$$

$$= v(T_0, P)[1 + \alpha(T - T_0)] + \tag{E.4}$$

En la tabla E.3 se dan las compresibilidades isotérmicas de varios líquidos. Se ve que las compresibilidades isotérmicas son del orden de 10^{-6} atm^{-1}.

Si la presión de referencia se elige como cero, podemos desarrollar $v(T, P)$ en una serie de potencias doble en (T – T_0) y P alrededor de $v(T_0, O)$:

$$v(T, P) = v(T_0, 0) + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_0 (T - T_0) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_0 (T - T_0)^2 + \cdots + \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_0 P + \cdots \tag{E.5}$$

Los términos en T – T_0 son precisamente los términos de la ecuación E.3 ó E.4, por lo que

$$v(T, P) = v(T_0, 0)[1 + \alpha(T - T_0) - \kappa_T P] \tag{E.6}$$

Tabla E.2 Dependencia del coeficiente de dilatación de los liquidos con respecto a la temperatura

$$v(T, P) = v_0[1 + \alpha_0 t + \alpha_1 t^2 + \alpha_2 t^3]$$

donde $t = T - 273{,}15$ K y $v_0 = v(273{,}15\ \text{K}, P)$

Liquido	Intervalo de temperatura, °C	$10^3\alpha_0$	$10^6\alpha_1$	$10^8\alpha_2$
Acido acético	16 a 107	1,0630	0,1264	1,0876
Acetona	0 a 54	1,3240	3,8090	0,8798
Alcohol (metílico)	– 38 a 70	1,1856	1,5649	0,9111
Benceno	11 a 81	1,1763	1,2775	0,8065
Disulfuro de carbono	– 34 a 60	1,1398	1,3706	1,9122
Eter	– 15 a 38	1,5132	2,3592	4,0051
Glicerina	–	0,4853	0,4895	–
Mercurio	24 a 299	0,18182	0,00078	–
Aceite de oliva	–	0,6821	1,1405	– 0,539
Fenol	36 a 157	0,8340	0,1073	0,4446
Petróleo (dens. 0,8467)	24 a 120	0,8994	1,396	–
Acido sulfúrico	0 a 30	0,5758	0,864	–
Trementina	– 9 a 106	0,9003	1,959	–
Agua	0 a 33	-0,0643	8,505	6,790

Tomado de Handbook of Chemistry and Physics, The Chemical Rubber Publishing Company, Cleveland, Ohio.

Tabla E.3 Compresibilidad isotérmica de los líquidos (a 0 °C)

	Intervalo de presión (atm)	$10^5\kappa_T$ (atm^{-1})
Acetona	1 a 500	8,2
Disulfuro de carbono	1 a 500	6,6
Cloroformo	–	10,1
Alcohol etílico	1 a 50	9,6
Alcohol metílico	1 a 500	7,94
Agua	1 a 25	5,25
	25 a 50	5,16
	100 a 200	4,92

Tomado de Handbook of Chemistry and Physics, The Chemical Rubber Publishing Company, Cleveland, Ohio.

El término $\kappa_T P$ representa sólo una corrección del 1 por 100 incluso para presiones de 100 atm. Por consiguiente, basta con conservar el término constante en κ_T, y puede considerarse que ti, es una constante para la mayoría de los fines prácticos.

Prestaremos atención finalmente a la dependencia de los calores específicos de los líquidos con respecto a la temperatura. En la tabla E.4 se da c_P para varios líquidos a diversas temperaturas. Para muchos líquidos, c, es prácticamente independiente de la temperatura, como sucede para el agua y el mercurio. Sin embargo, la variación de c_P con T no siempre es despreciable, como ocurre en los casos del benceno, el éter y la glicerina. Unicamente puede decirse que en algunos líquidos es aproximadamente constante.

La dependencia de c_v con respecto a la temperatura está relacionada con la de c_P por la ecuación E.1. Incluso para los líquidos con c, constante se da, por consiguiente, una dependencia de c_v respecto a la temperatura.

Tabla E.4 Calores específicos de los líquidos a presión constante

Líquido	*Temperatura ("C)*	c_P(«cal 15°»/g K)
Acido acético	0	0,468
Acetona	0	0,506
Alcohol (etílico)	0	0,535
	25	0,581
Alcohol (metílico)	0	0,566
	20	0,600
Benceno	5	0,389
	20	0,406
	60	0,444
	90	0,473
Eter	– 50	0,517
	0	0,529
	30	0,547
	120	0,803
	180	1,041
Glicerina	0	0,540
	50	0,600
	100	0,669
Mercurio	0	0,03346
	20	0,03325
	40	0,03308
	60	0,03294
	80	0,03284
	100	0,03269
	150	0,0324
	190	0,0320

Tabla E.4 (continuación)

Líquido	Temperatura (°C)	c_P(«cal 15°»/g K)
Aceite de oliva	6,6	0,471
Fenol	14 a 26	0,561
Petróleo	21 a 58	0,511
Acido sulfúrico	10	0,339
Trementina	0	0,411
Agua	0	1,00874
	15	1,00000
	20	0,99859
	40	0,99761
	60	0,99934
	80	1,00239
	100	1,00645
	150	1,0240
	200	1,0439

Tomado de Handbook *of* Chemistry and Physics, The Chemical Rubber Publishing Company, Cleveland, Ohio.

E.3 Efecto de las variaciones de presión

El hecho de que α, κ_T, c_v y c_P sean prácticamente independientes de la presión simplifica los cálculos del efecto de los cambios de presión. Consideremos, por ejemplo, el calor absorbido por un sistema en un proceso en el que la presión se incrementa para mantener constante la temperatura. Tenemos

$$\Delta Q = T\int dS = T\int_{P_i}^{P_f}\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP \tag{E.7}$$

y, por la ecuación 3.50, esta expresión se convierte en

$$\Delta Q = -TV\int_{P_i}^{P_f}\alpha\, dP \tag{E.8}$$

Ahora bien, para un sistema líquido α es casi independiente de la presión, por lo que puede sacarse fuera de la integral para dar

$$\Delta Q = -TV\alpha\,\Delta P \tag{E.9}$$

Incluso aunque a varíe ligeramente con la presión, la ecuación E.9 es aproximadamente válida si el valor de a utilizado es el valor medio en el margen de presiones ***AP.***

Haciendo referencia a la tabla E.1, se encuentra que, en el caso del mercurio, el calor absorbido cuando se aplica una presión de 1000 atm a una temperatura de 0 °C es

$$\frac{\Delta Q}{V} = -T\alpha_{\text{media}}\,\Delta P =$$

$$= -273{,}15 \times \frac{181 + 174}{2} \times 10^{-6} \times 10^3 = -48{,}5 \text{ atm} =$$

$$= -1{,}17 \text{ cal/cm}^3 \tag{E.10}$$

El signo negativo, por supuesto, significa que se desprende calor.

Análogamente, el trabajo realizado sobre el mercurio en el proceso es

$$\Delta W = -\int P\,dV = -\int P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP = +\int PV\kappa_T\,dP \tag{E.11}$$

Pero, por la ecuación E.6, tenemos

$$V(T, P) = V(T, 0)(1 - \kappa_T P) \tag{E.12}$$

de donde

$$\frac{\Delta W}{V} = +\kappa_T\int_{P_i}^{P_f}(1 - \kappa_T P)P\,dP \tag{E.13}$$

$$= +0{,}044 \text{ cal/cm}^3 \tag{E.14}$$

Se observará que el segundo término de la ecuación E.13 puede despreciarse, por lo que podríamos haber sacado simplemente V fuera de la integral de la ecuación E.11, en lugar de haber utilizado la ecuación E.12.

El hecho de que se realice una cantidad tan pequeña de trabajo sobre el mercurio se debe, por supuesto, al pequeño cambio de volumen, que hace que P dV sea correspondientemente pequeño. La cantidad relativamente grande de calor liberada la suministra evidentemente la energía interna del mercurio.

Problemas—Sección E.3

E.3-1. Hállese el cambio de temperatura de 1 cm³ de mercurio si se aplica una presión de 10³ atm isentrópicamente.

Sugerencia: Para transformar el integrando, escríbase

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = -\frac{(\partial S/\partial P)_T}{(\partial S/\partial T)_P}$$

utilizando la ecuación 3.50 para el denominador.

E.4 Sólidos simples

Para estudiar de manera adecuada la termodinámica de los sólidos, debemos admitir que los cuerpos sólidos son susceptibles de deformación uniaxial y de cizallamiento. La ampliación del formalismo termodinámico para incluir los componentes de deformación elástica se expone en el capitulo 13. Aquí vamos a estudiar las propiedades de los sólidos isótropos sometidos únicamente a presión hidrostática (en contraste con los esfuerzos uniaxiales o de cizallamiento).

Como en el caso de los líquidos, α, κ_T, c_v y c_P son prácticamente independientes de la presión.

Consideraremos la dependencia de cada una de estas magnitudes respecto a la temperatura.

La dependencia de α respecto a la temperatura puede representarse por un desarrollo en serie tal como el empleado para los líquidos (ecuación E.2):

$$\alpha = \alpha_0 + 2\alpha_1(T - T_0) + 3\alpha_2(T - T_0)^2 + \ldots \tag{E.15}$$

Para muchas aplicaciones, la magnitud de interés directo no es el coeficiente de dilatación volúmica α, sino el ***coeficiente de dilatación lineal*** α^L, definido por

$$\alpha^L = \frac{1}{V^{1/3}}\left(\frac{\partial V^{1/3}}{\partial T}\right)_P \tag{E.16}$$

$$= \frac{1}{3}\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{3}\alpha \tag{E.17}$$

Mientras que α especifica el incremento fraccionario de volumen por unidad de incremento de temperatura, α^L expresa el incremento fraccionario de longitud por unidad de aumento de temperatura. El coeficiente lineal α^L es simplemente un tercio del coeficiente de volumen α.

La ecuación E.15 puede volver a escribirse (dividiendo por 3 en ambos miembros) como

$$\alpha^L = \alpha_0^L + 2\alpha_1^L(T - T_0) + 3\alpha_2^L(T - T_0)^2 + \ldots \tag{E.18}$$

donde

$$\alpha_0^L = \tfrac{1}{3}\alpha_0, \quad \alpha_1^L = \tfrac{1}{3}\alpha_1, \quad \alpha_2^L = \tfrac{1}{3}\alpha_2 \tag{E.19}$$

En la tabla E.5 se dan los valores de α_0^L y α_1^L para varios metales comunes. En la figura E.l se representa el coeficiente de dilatación en un amplio intervalo de temperaturas para varios metales; es interesante observar que cuanto mayor es la temperatura de fusión normal del metal, tanto menor es su coeficiente de dilatación. (La temperatura de fusión normal es la temperatura a la que funde el metal a la presión de 1 atm.) Por último, debe indicarse que, aun cuando el comportamiento que se representa en la figura E.l es el caso usual, algunos sólidos exhiben una

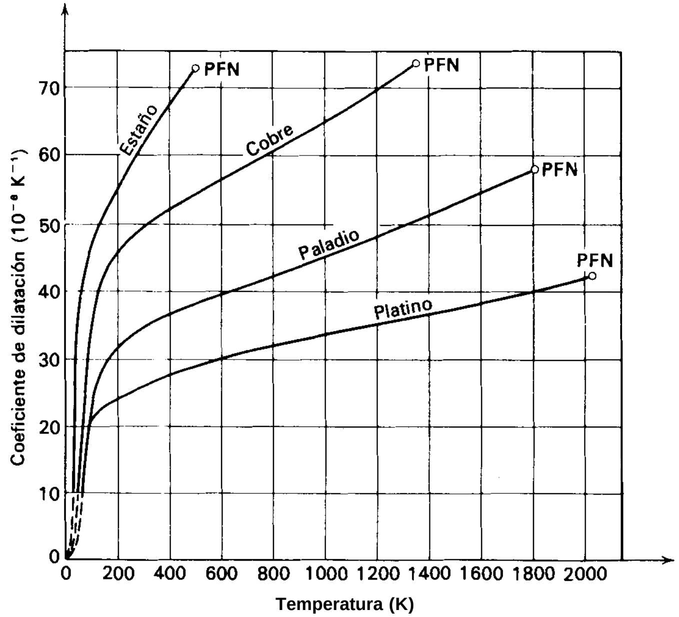


Fig. E.1 Dependencia del coeficiente de dilatación de algunos metales representativos con respecto a la temperatura. La notación PFN designa el punto de fusión normal. Reproducido, con autorización, de *Heat and Thermodynamics*, por *M. W.* Zemansky, 4.ª edición, McGraw-Hill Book Company Inc., Nueva York, 1957.

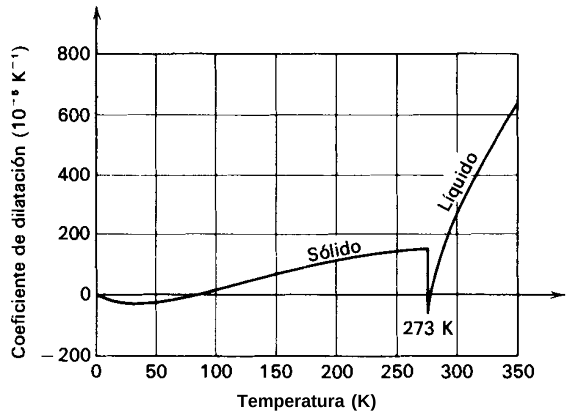


Fig. E.2 Dependencia del coeficiente de dilatación del hielo y del agua con respecto a la temperatura, para $P = 1$ atm. Reproducido, con autorización, de *Heat and Thermodynamics.* por M. *W*. Zemansky, 4.ª edición, McGraw-Hill Book Company Inc., Nueva York, 1957.

dependencia anómala de α con respecto a la temperatura. La anomalía más importante es la del hielo, que se representa en la figura E.2.

El valor de la compresibilidad isotérmica de los sólidos es generalmente menor que el de los líquidos. Para la mayoría de las aplicaciones es suficiente considerar κ_T independiente de la temperatura, aunque en general crece ligeramente con ella. Así, en el cobre κ_T aumenta de un modo aproximadamente lineal con la temperatura en el intervalo de 100 a 1300 K, incrementándose aproximadamente un 35 por 100 a lo largo de dicho intervalo. En la tabla E.5 se dan las compresibilidades de varios metales a la temperatura ambiente.

La ecuación E.6 es aplicable tanto a los sólidos como a los líquidos.

Finalmente, vamos a considerar la dependencia con respecto a la temperatura de los calores específicos de los sólidos simples.

Tabla E.5 Coeficiente de dilatación lineal y compresibilidad de los metales

$$a^L = \alpha_0^L + 2\alpha_1^L(T - 273,15) + \cdots$$

Metal	*Límites de temperatura,* °C	$10^4\alpha_0^L$	$10^7\alpha_1^L$	$10^7\kappa_T$ (atm^{-1})
Aluminio	10-90	0,2221	0,114	13,0
Latón	10-90	0,1781	0,098	–
Cobre	10-90	0,1596	0,102	7,0
Oro	10-90	0,1410	0,042	5,6
Hierro puro	0-38	0,1145	0,071	5,7
Plomo	10-90	0,2829	0,120	23,0
Níquel	0-38	0,1255	0,057	5,1
Platino	0-1000	0,0868	0,013	3,5
Plata	10-90	0,1862	0,074	9,6
Estaño	10-90	0,2094	0,175	18,2
Zinc	10-90	0,2969	–0,0635	16,4

E.5 Calores específicos de los sólidos

El calor específico a volumen constante de un sólido es la suma de una «contribución electrónica)) y una ((contribución reticular». La contribución electrónica a c_v es muy pequeña en comparación con la contribución reticular, pero es apreciable a temperaturas muy bajas (en las proximidades de 1 K) debido a que tiende a cero cuando $T \to 0$ más lentamente que la contribución reticular. En esta región de baja temperatura, la contribución electrónica es simplemente lineal en T:

$$c_v(\text{electrónica}) = aT \tag{E.20}$$

La constante de proporcionalidad a está relacionada con la densidad de electrones

de conducción en el sólido: por consiguiente, es grande para los metales y cero para los aislantes. En la tabla E.6 se dan los valores de a para varios metales.

Tabla E.6 Constantes del calor específico de algunos metales

Metal	*Constante de contribución electrónica al calor específico* $a \times 10^4$ (cal/mol K)	*Temperatura de Debye* θ_D (K)	*Constante de Gruneisen* γ
Al	3,48	419	2,1
Ag	1,54	229	2,2
Cu	1,78	335	1,9
Pt	16,07	233	2,7
Pb	7,15	90	2,3
Mg	42,1	410	–
Sn	4,0	185	1,8

Tomado de ***Phenomena at the Temperature of Liquid Helium***, Burton, Smith and Wilhelm, Reinhold, Nueva York, 1940.

La contribucion reticular a c,, proviene de la energía de vibración de los iones del sólido. Se han dedicado numerosos trabajos teóricos a esta contribución; los resultados más útiles son los que obtuvo Debye en 1912 basándose en un modelo muy simple. Debye trató las vibraciones de un sólido como si se tratase de un medio continuo en lugar de un conjunto discreto de iones, pero despreciando todas las vibraciones con longitudes de onda menores que la distancia interiónica. Este modelo aporta una contribucion a la entropía molar de la forma

$$s(\text{reticular}) = 3nR\left\{\frac{4}{3}D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) - \ln\left[1 - e^{-\theta_D/T}\right]\right\} \tag{E.21}$$

donde R es la constante de los gases, n es el número de iones por molécula, θ_D es una función del volumen pero no de la temperatura, y $D(\theta_D/T)$ es la ***función de Debye,*** definida por

$$D(x) \equiv \frac{3}{x^2}\int_0^x \frac{y^2\,dy}{e^y - 1} \tag{E.22}$$

La ***temperatura de Debye*** θ_D para el volumen molar normal está relacionada con las constantes elásticas del sólido o con la velocidad del sonido en el sólido. Es máxima para los sólidos rígidos con iones ligeros o para los sólidos con tem-

peraturas de fusión elevadas e iones ligeros. Lindemann ha demostrado que para la mayoría de 'los sólidos θ_D viene dada aproximadamente por

$$\theta_D(\mathrm{K}) \simeq \frac{200}{v^{1/3}}\left(\frac{T_m}{M}\right)^{1/2} \tag{E.23}$$

donde v es el volumen molar (cm^3/mol), T_m es la temperatura de fusión (K), y M es la masa molecular (g/mol). En la tabla E.6 se dan los valores de θ_D para varios metales.

La contribución reticular a la entropía implica una contribución de la red al calor específico:

$$c_v(\text{reticular}) = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{\theta_D} = 3nR\left[4D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) - \frac{3\theta_D/T}{e^{\theta_D/T}-1}\right] \tag{E.24}$$

Esta contribución se representa en la figura E.3. **A** temperaturas bajas, el desarrollo en serie de potencias de T/θ_D da

$$c_v(\text{reticular}) = 3nR\left[\frac{4}{5}\pi^4\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 + \cdots\right] \tag{E.25}$$

$$= 464{,}4n\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 + \cdots \quad [\text{cal/K}^3] \tag{E.26}$$

A temperatura elevada, el desarrollo en serie en θ_D/T da

$$c_v(\text{reticular}) = 3nR\left[1 - \frac{1}{20}\left(\frac{\theta_D}{T}\right)^2 + \frac{1}{560}\left(\frac{\theta_D}{T}\right)^4 + \cdots\right] \tag{E.27}$$

A temperaturas bajas, la contribución reticular al calor específico tiende a cero como T^3. **A** temperatura elevada, aquella tiende asintóticamente al valor «Dulong Petit», $3nR$: 6 cal/mol para sólidos monoatómicos tales como los metales, 12 cal/mol para sólidos diatómicos tales como el ClNa, 18 cal/mol para el cuarzo (SiO_2), etc.

La temperatura de Debye θ_D es función del volumen, con una dependencia funcional que no se ha determinado todavía. La ecuación de Lindemann E.23 correlaciona simplemente el valor de 0, para el valor normal del volumen molar *v*, con otras propiedades, pero no da indicación alguna de cómo varía 0, cuando varía *v*. Basándose en datos empíricos, Gruneisen ha propuesto que

$$\theta_D = \text{constante } v^{-\gamma} \tag{E.28}$$

donde y es la ***constante*** de Gruneisen. En la tabla E.6 se da el valor de y para varios metales.

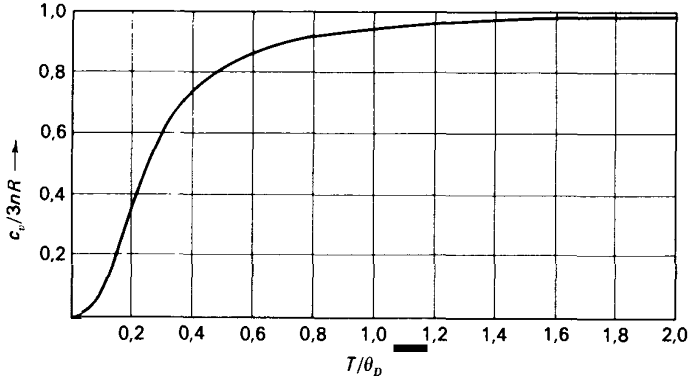


Fig. E.3 El calor especifico de Debye.

La ecuación E.28 tiene una forma particularmente conveniente para su contrastación con los experimentos. Consideremos la derivada

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = -\frac{(\partial v/\partial T)_P}{(\partial v/\partial P)_T} = \frac{\alpha}{\kappa_T} \tag{E.29}$$

También podemos escribir esta derivada como

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \tag{E.30}$$

según se demostró en el capítulo 6. Para derivar s con respecto a o, observemos que, según la ecuación E.21, s es función solamente de θ_D/T, por lo que

$$\frac{\alpha}{\kappa_T} = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \frac{\partial s}{\partial(\theta_D/T)}\frac{\partial(\theta_D/T)}{\partial v} = \left(-\frac{T^2}{\theta_D}\frac{\partial s}{\partial T}\right)\left(\frac{1}{T}\frac{\partial \theta_D}{\partial v}\right) \tag{E.31}$$

y

$$\frac{\alpha}{\kappa_T} = \frac{\gamma c_v \theta_D}{v} \tag{E.32}$$

Al deducir esta relación, hemos supuesto implícitamente que la única contribución a la entropía y al calor específico es la reticular; de hecho, es la contribución dominante, salvo a temperaturas muy bajas o muy altas.

Si la ecuación de Gruneisen fuese correcta, llegaríamos a la conclusión de que $\alpha v/c_v\kappa_T$ sería constante cuando se altera la temperatura. Fue precisamente basándose en la observación de la constancia aproximada de esta magnitud como Gruneisen llegó a deducir la ecuación E.28.

Apéndice F

Varios procesos cíclicos comunes

Aparte del ciclo de Carnot, hay muchos ciclos de gran importancia práctica. Ninguno de estos tiene la simplicidad teórica del ciclo de Carnot. Sin embargo, presentan interés como representativos de los motores o máquinas frigoríficas prácticos, por lo que describiremos algunos de ellos de forma muy resumida.

F.l Ciclo de Otto

El ciclo de Otto permite formarse una idea aproximada del funcionamiento de un motor de gasolina. Este ciclo se representa en la figura F.1 en un diagrama V-S. El gas se comprime adiabáticamente en la etapa A → B. Luego se calienta isócoramente (es decir, a volumen constante) en B → C; esta etapa corresponde a la combustión de la gasolina en el motor de explosión. El gas se expande después adiabáticamente; ésta es la etapa que produce trabajo. Finalmente, el gas se enfría isócoramente desde D hasta el estado inicial A.

En el motor de gasolina, el gas, cuando ha llegado a D, no vuelve a A ni recorre el ciclo una segunda vez, sino que es expulsado del cilindro, introduciéndose en

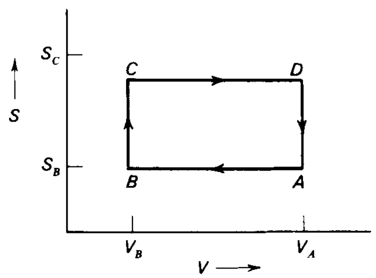


Fig. F.l Ciclo **de** Otto.

el mismo una carga fresca de aire y vapor de gasolina. El proceso D → ***A*** se produce fuera del cilindro, y en el ciclo sucesivo participa una nueva muestra de gas. Por ultimo, conviene poner de manifiesto que la etapa de compresión del pistón en un motor de gasolina está realmente muy lejos de ser cuasiestática e isentrópica, por por lo que el ciclo de Otto es sólo una represeptación cualitativa del motor real.

A diferencia de lo que sucede en el ciclo de Carnot, la absorción de calor en la etapa ***B*** → *C* del ciclo de Otto no tiene lugar a temperatura constante. Tampoco transcurre a temperatura constante el desprendimiento de calor en la etapa D → ***A.*** El rendimiento de la máquina térmica ideal es aplicable a cada porción infinitesimal del ciclo de Otto, pero el rendimiento global tiene que calcularse por integración de este rendimiento ideal a lo largo de las temperaturas cambiantes. Por consiguiente, el rendimiento global depende de la forma específica en que la temperatura varía durante las etapas isentrópicas; por tanto, depende de las propiedades particulares del gas utilizado. Se deja para el lector la demostración de que, para un gas ideal, con capacidades calorificas independientes de la temperatura, el rendimiento del ciclo de Otto es

$$\varepsilon_e = 1 - \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{(c_P - c_v)/c_v} \qquad \text{(F.1)}$$

La relación V_A/V_B se denomina relación de compresión del motor.

F.2 Ciclo de Brayton o de Joule

El ***ciclo de Brayton*** o de ***Joule*** está constituido por dos etapas isentrópicas y dos isóbaras. Se representa en un diagrama P-S en la figura F.2. En un motor se comprime el aire (y el combustible) en condiciones adiabáticas ***(A*** → B), se calienta por la combustión del combustible a presión constante ***(B*** → *C*), se expande ***(C*** → D), y se expulsa a la atmósfera. El proceso D → ***A*** tiene lugar fuera del motor, y se da entrada a una carga nueva de aire para repetir el ciclo. Si el gas con el que se trabaja

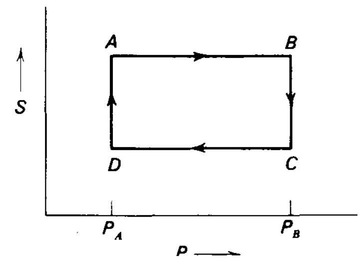


Fig. F.2 Ciclo **de** Brayton ***o*** Joule.

es ideal, con capacidades calorificas independientes de la temperatura, el rendimiento de un ciclo de Brayton es

$$\varepsilon_e = 1 - \left(\frac{P_A}{P_B}\right)^{(c_p - c_v)/c_p} \tag{F.2}$$

F.3 Ciclo Diesel normal de aire

El ciclo Diesel normal de aire está constituido por dos procesos isentrópicos, que alternan con etapas isócoras e isóbaras. El ciclo se representa en la figura F.3. Después de la compresión de la mezcla de aire y combustible ($A \rightarrow B$), tiene lugar la combustión a presión constante ($B \rightarrow C$). El gas se expande adiabáticamente ($C \rightarrow D$) y se enfría finalmente a volumen constante ($D \rightarrow A$).

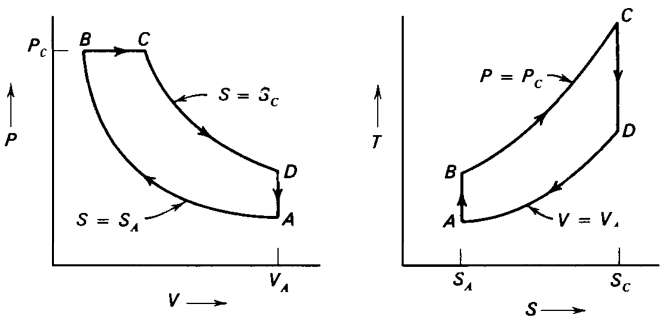


Fig. F.3 Ciclo diesel normal de aire.

Muchos otros ciclos encuentran aplicaciones prácticas en diversos diseños de motores y máquinas frigoríficas, y se describen en los textos de termodinámica técnica.

Problemas—Apéndice F

F.1. Suponiendo que el gas de trabajo es un gas ideal monoatómico, con una ecuación fundamental como la dada en la sección 3.4, represéntese el ciclo de Otto en un diagrama ***T-S***.

F.2. Suponiendo que el gas de trabajo es un gas ideal, con capacidades calorificas independientes de la temperatura, demuéstrese que el rendimiento del ciclo de Otto es el dado por la ecuación F.1.

F.3. Suponiendo que el gas de trabajo es un gas ideal, con capacidades calorificas independientes de la temperatura, demuéstrese que el rendimiento del ciclo de Brayton es el dado por la ecuación F.2.

F.4. Suponiendo que el gas de trabajo es un gas ideal monoatómico, represéntese el ciclo de Brayton en un diagrama ***T-S.***

F.5. Suponiendo que el gas de trabajo es un gas ideal monoatómico, represéntese el ciclo Diesel normal de aire en un diagrama ***T-S.***

Apéndice *G*

Las matrices y la forma cuadrática de la estabilidad

Como se indicó en el último párrafo de la sección 8.4, el análisis de las formas cuadráticas puede refundirse en términos de un álgebra de matrices asociadas. Vamos a describir aquí la relación entre el álgebra de matrices y la teoría de la estabilidad desarrollada en la sección 8.4.

Volvamos transitoriamente a un sistema de un solo componente y al requerimiento de que la forma cuadrática homogénea siguiente sea definida positiva:

$$d^2u = \tfrac{1}{2}\left[u_{ss}(ds)^2 + 2u_{sv}\, ds\, dv + u_{vv}(dv)^2\right] \tag{G.1}$$

Las propiedades de esta forma cuadrática están determinadas completamente por los tres coeficientes u_{ss}, u_{sv}, u_{vv}. Estos coeficientes reciben el nombre de módulos de rigidez, y pueden considerarse como los elementos de la matriz de rigidez:

$$\begin{bmatrix} u_{ss} & u_{vs} \\ u_{sv} & u_{vv} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \dfrac{\partial T}{\partial s} & \dfrac{\partial T}{\partial v} \\ \dfrac{d(-P)}{ds} & \dfrac{\partial(-P)}{\partial v} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} T/c_v & \dfrac{T\alpha}{\kappa_T c_v} \\ \dfrac{T\alpha}{\kappa_T c_v} & \dfrac{c_P}{v\kappa_T c_v} \end{bmatrix} \tag{G.2}$$

Los módulos de rigidez relacionan las «fuerzas» dT y $d(-P)$ con los ((desplazamientos)) ds y dv por las ecuaciones lineales

$$dT = u_{ss}\, ds + u_{sv}\, dv \tag{G.3}$$

$$d(-P) = u_{sv}\, ds + u_{vv}\, dv \tag{G.4}$$

Si $\begin{bmatrix} ds \\ dv \end{bmatrix}$ es un «vector» columna, con componentes ds y dv, y $[dT, d(-P)]$ es un «vector» fila, con componentes dT y $d(-P)$, entonces las ecuaciones G.3 y G.4 pueden escribirse en la forma matricial convencional:

$$[dT, d(-P)] = \begin{bmatrix} u_{ss} & u_{sv} \\ u_{sv} & u_{vv} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} ds \\ dv \end{bmatrix} \tag{G.5}$$

La expresión ((módulos de rigidez)) surge como consecuencia de la analogía de las ecuaciones precedentes con las ecuaciones de la elasticidad.

Aunque las variables ds y dv desempeñan el papel de variables independientes en la ecuación **G.5** y dT y $d(-P)$ constituyen las variables dependientes, dichos papeles pueden intercambiarse. Si en la ecuación **G.5** (o las ecuaciones **G.3** y **G.4**) se invierte parcialmente para obtener $-ds$ y $d(-P)$ en función de dT y dv, se obtiene

$$[-ds, d(-P)] = \begin{bmatrix} f_{TT} & f_{vT} \\ f_{Tv} & f_{vv} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} dT \\ dv \end{bmatrix} \tag{G.6}$$

donde

$$\begin{bmatrix} f_{TT} & f_{vT} \\ f_{Tv} & f_{vv} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{-1}{u_{ss}} & \frac{u_{sv}}{u_{ss}} \\ \frac{u_{sv}}{u_{ss}} & \frac{u_{ss}u_{vv} - u_{sv}^2}{u_{ss}} \end{bmatrix} \tag{G.7}$$

$$= \begin{bmatrix} -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v & -\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \\ -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v & -\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -c_v/T & -\alpha/\kappa_T \\ -\frac{\alpha}{\kappa_T} & \frac{1}{v\kappa_T} \end{bmatrix} \tag{G.8}$$

Es evidente, por la ecuación **G.8**, que

$$f_{TT} = \frac{\partial^2 f}{\partial T^2}, \quad f_{vT} = f_{Tv} = \frac{\partial^2 f}{\partial T\, \partial v}, \quad f_{vv} = \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \tag{G.9}$$

donde f es el potencial de Helmholtz molar, F/N.

Si se invierte parcialmente la ecuación **G.5** para obtener dT y $-dv$ en función de ds y $d(-P)$, se obtiene análogamente

$$[dT, -dv] = \begin{bmatrix} h_{ss} & h_{Ps} \\ h_{sP} & h_{PP} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} ds \\ d(-P) \end{bmatrix} \tag{G.10}$$

donde

$$\begin{bmatrix} h_{ss} & h_{Ps} \\ h_{sP} & h_{PP} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{u_{ss}u_{vv} - u_{sv}^2}{u_{vv}} & -\frac{u_{sv}}{u_{vv}} \\ -\frac{u_{sv}}{u_{vv}} & -\frac{1}{u_{vv}} \end{bmatrix} = \tag{G.11}$$

$$= \begin{bmatrix} \frac{\partial T}{\partial s} & \frac{\partial T}{\partial P} \\ \frac{\partial v}{\partial s} & \frac{\partial v}{\partial P} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} T/c_P & T\frac{v\alpha}{c_P} \\ T\frac{v\alpha}{c_P} & -\frac{v\kappa_T c_v}{c_P} \end{bmatrix} \tag{G.12}$$

Y, por la ecuación G.12,

$$h_{ss} = \frac{\partial^2 h}{\partial s^2}, \quad h_{Ps} = h_{sP} = \frac{\partial^2 h}{\partial P\, \partial s}, \quad h_{PP} = \frac{\partial^2 h}{\partial P^2} \tag{G.13}$$

donde h es la entalpia molar.

Por último, consideremos la inversión completa de la ecuación G.5, dando $-ds$ y $-dv$ en función de dT y $d(-P)$:

$$[-ds, -dv] = \begin{bmatrix} g_{TT} & g_{PT} \\ g_{TP} & g_{PP} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} dT \\ d(-P) \end{bmatrix} \tag{G.14}$$

Esta inversión es posible solamente si el determinante de los módulos de rigidez

$$D = u_{ss}u_{vv} - u_{sv}^2 = \begin{vmatrix} u_{ss} & u_{vs} \\ u_{sv} & u_{vv} \end{vmatrix} \tag{G.15}$$

es diferente de cero.

La matriz de la ecuación G.14 satisface las relaciones siguientes:

$$\begin{bmatrix} g_{TT} & g_{PT} \\ g_{TP} & g_{PP} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{u_{vv}}{D} & -\frac{u_{sv}}{D} \\ -\frac{u_{sv}}{D} & \frac{u_{ss}}{D} \end{bmatrix} \tag{G.16}$$

$$= \begin{bmatrix} -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P & \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T \\ -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P & \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_P/T & \alpha \\ \alpha & v\kappa_T \end{bmatrix} \tag{G.17}$$

$$g_{TT} = \frac{\partial^2 g}{\partial T^2}, \quad g_{PT} = g_{TP} = \frac{\partial^2 g}{\partial P\, \partial T}, \quad g_{PP} = \frac{\partial^2 g}{\partial P^2} \tag{G.18}$$

donde g es el potencial de Gibbs molar G/N. La matriz totalmente invertida de la ecuación G.14 recibe el nombre de matriz de deformabilidad, y sus elementos se denominan coeficientes de deformabilidad.

El resultado general es evidente. Si la ecuación G.15 se invierte parcialmente, de tal modo que las variables que aparecen a la derecha son las variables naturales de algún potencial termodinámico, los elementos de la matriz asociada son las derivadas segundas de dicho potencial.

Es una cuestión rutinaria el escribir las equivalencias generales de las ecuaciones anteriores. Consideremos la forma cuadrática

$$d^2u = \frac{1}{2}\sum_{0}^{t-1} u_{jk}\, dx_j\, dx_k \tag{G.19}$$

La matriz de rigidez es

$$\begin{bmatrix} u_{00} & u_{10} & u_{20} & \cdots & u_{t-1,0} \\ u_{01} & & & & \cdots \\ \cdot & & & & \cdot \\ \cdot & & & & \cdot \\ \cdot & & & & \cdot \\ u_{0,t-1} & & & & u_{t-1,t-1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\partial P_0}{\partial x_0} & \frac{\partial P_0}{\partial x_1} & \cdots & \frac{\partial P_0}{\partial x_{t-1}} \\ \frac{\partial P_1}{\partial x_0} & & \cdots & \\ \cdot & & & \cdot \\ \cdot & & & \cdot \\ \cdot & & & \cdot \\ \frac{\partial P_{t-1}}{\partial x_0} & & & \frac{\partial P_{t-1}}{\partial x_{t-1}} \end{bmatrix} \qquad \text{(G.20)}$$

La matriz de rigidez relaciona el «vector fuerza))con el «vector desplazamiento)):

$$[dP_0, dP_1, \ldots, dP_{t-1}] = \begin{bmatrix} u_{00} & u_{10} & \cdots \\ u_{10} & & \\ \cdot & & \\ \cdot & & \\ \cdot & & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} dx_0 \\ dx_1 \\ \vdots \\ dx_{t-1} \end{bmatrix} \qquad \text{(G.21)}$$

Esta ecuación puede invertirse parcialmente. Consideremos la inversión en la que las s primeras fuerzas se constituyen en variables independientes en lugar de los desplazamientos correspondientes:

$$[-dx_0, -dx_1, \ldots, -dx_{s-1}, \ldots, dP_{t-1}] = \begin{bmatrix} \psi_{00}^{s-1} & \psi_{10}^{s-1} & \cdots \\ \psi_{01}^{s-1} & & \\ \cdot & & \\ \cdot & & \\ \cdot & & \\ \cdot & & \\ \cdot & & \\ \cdot & & \\ \cdot & & \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} dP_0 \\ dP_1 \\ \vdots \\ dP_{s-1} \\ dx_s \\ \vdots \\ dx_{t-1} \end{bmatrix} \qquad \text{(G.22)}$$

El elemento matricial ψ_{jk}^{s-1} es

$$\psi_{jk}^{s-1} = \begin{cases} \dfrac{\partial^2 \psi^{s-1}}{\partial P_j \, \partial P_k} = -\dfrac{\partial x_k}{\partial P_j} = -\dfrac{\partial x_j}{\partial P_k} & \text{si} \quad j < s \quad \text{y} \quad k < s \\ \dfrac{\partial^2 \psi^{s-1}}{\partial P_j \, \partial x_k} = \dfrac{\partial P_k}{\partial P_j} = -\dfrac{\partial x_j}{\partial x_k} & \text{si} \quad j < s \quad \text{y} \quad k \geqslant s \\ \dfrac{\partial^2 \psi^{s-1}}{\partial x_j \, \partial x_k} = \dfrac{\partial P_j}{\partial x_k} = \dfrac{\partial P_k}{\partial x_j} & \text{si} \quad j \geqslant s \quad \text{y} \quad k \geqslant s \end{cases} \qquad \text{(G.23)}$$

donde ψ^{s-1} es la transformada de Legendre de $\boldsymbol{u}$ con respecto a P_0, **P,, . . . ,** P_{s-}**,**:

$$\psi^{s-1} = u - \sum_{0}^{s-1} P_k x_k \qquad \text{(G.24)}$$

Los elementos matriciales ψ_{jk}^{s-1} pueden escribirse en función de los elementos matriciales u_{jk} invirtiendo la ecuación G.21 hasta la forma G.22. Consideremos un elemento matricial concreto: el elemento ψ_{ss}^{s-1}. Por la ecuación ***G.23*** sabemos que este elemento es $(\partial P_s/\partial x_s)_{P_0, \ldots, P_{s-1}, x_{s+1}, \ldots, x_{t-1}}$. Por consiguiente, escribimos $dP_0 = dP_1 = \ldots = dP_{s-1} = dx_{s+1} = \ldots = dx_{t-1} = 0$ en la ecuación G.21, y podremos escribir explícitamente las $s + 1$ primeras ecuaciones:

$$\begin{aligned} 0 &= \mathbf{u,,}\ dx_0 + \mathbf{u,,\ dx,} + \ldots + \mathbf{u,,}\ dx_s \\ 0 &= \mathbf{u,,\ dx,} + \mathbf{u,,}\ dx_1 + \ldots + \mathbf{u,,\ dx,} \\ \mathbf{0} &= u_{0,s-1}\, dx_0 + u_{1,s-1}\, dx_1 + \cdots + u_{s,s-1}\, dx_s \\ dP_s &= \mathbf{u,,}\ dx_0 + \qquad\qquad + u_{ss}\, dx_s \end{aligned} \qquad \text{(G.25)}$$

Resolviendo este conjunto de ecuaciones en dx_s, se obtiene

$$dx_s = \frac{D_{s-1}}{D_s} dP_s \quad (dP_0 = \cdots = dP_{s-1} = dx_{s+1} = \cdots = dx_{t-1} = 0) \qquad \text{(G.26)}$$

o sea

$$\psi_{ss}^{s-1} = \frac{D_s}{D_{s-1}} \qquad \text{(G.27)}$$

La notación D_k representa el menor principal de la matriz de rigidez, con k + 1 filas y columnas:

$$D_k = \begin{vmatrix} u_{00} & u_{10} & \cdots & u_{1k} \\ u_{01} & & & \cdot \\ \cdot & & & \cdot \\ & & & \\ \cdot & & & \cdot \\ u_{0k} & & & u_{kk} \end{vmatrix} \qquad \text{(G.28)}$$

Los criterios de estabilidad (ecuación 8.68) son

$$\psi_{ss}^{s-1} > 0 \quad \text{para todo } s \tag{G.29}$$

de tal modo que, en términos de los menores principales de la matriz de rigidez,

$$D_s > 0 \quad \text{para todo } s \tag{G.30}$$

Realmente, la condición de que todos los determinantes menores principales de una matriz sean positivos para que la matriz corresponda a una forma definida positiva, constituye un teorema clásico del álgebra. Si hubiésemos recurrido a dicho teorema, la ecuación G.30 habría involucrado la ecuación G.29, proporcionando una demostración alternativa de nuestros criterios de estabilidad.

Por último, indicaremos que

$$\psi_{11}^{0}\psi_{22}^{1}\psi_{33}^{2}\cdots\psi_{tt}^{t-1} = \frac{D_1}{1}\frac{D_2}{D_1}\frac{D_3}{D_2}\cdots\frac{D_{t-1}}{D_{t-2}}\frac{D_t}{D_{t-1}} = D \tag{G.31}$$

donde $D_t \equiv D$ es el determinante de la matriz de rigidez completa. Es decir, el producto de todos los coeficientes de la ecuación 8.66 (o, mejor dicho, de sus recíprocos) es igual al determinante de la matriz de rigidez. Puesto que todos los coeficientes tienen que ser positivos y distintos de cero para un sistema estable, el determinante D tiene que ser también positivo y distinto de cero.

Bibliografía

Textos básicos

P. S. Epstein, ***Textbook of Thermodynamics.*** Wiley, 1937.

Un libro de texto excelente acerca de los principios fisicos de la termodinámica clásica.

J. W. Gibbs, ***The Collected Works of J. Willard Gibbs,*** Volume I, Thermodynamics, Yale University Press, 1948.

En éste el gran trabajo pionero de la termodinámica. Gibbs no sólo inventó la termodinámica moderna, sino que tuvo una increible capacidad de anticipación, explícita o implícitamente, de la gran mayoría de los avances posteriores. Su exposición no se caracteriza precisamente por la claridad de la misma.

E. A. Guggenheim, ***Thermodynamics,*** North Holland Publishing Company. 1949.

Un tratamiento de los aspectos fisicos y fisicoquímicos contemporáneos de la termodinámica.

A. B. Pippard, ***The Elements of Classical Thermodynamics,*** Cambridge University Press, 1957.

Un libro sobresaliente más orientado a los principios que a las aplicaciones. Pone de relieve los aspectos fisicos. más que los químicos o los técnicos.

M. W. Zemansky, ***Heat and Thermodynamics,*** McGraw-Hill, 1951.

Este es el texto de introducción clásico en inglés. Contiene excelentes tratamientos detallados de termometría, aplicaciones fisicas y técnicas, y un abundante caudal de referencias acerca de las propiedades termodinámicas de muchos sistemas y materiales específicos.

Desarrollo histórico de la termodinámica

S. C. Brown, «The Caloric Theory of Heat», ***Am. J. Phys.* 18,** 367 (1950).

P. S. Epstein, ***Textbook of Thermodynamics,*** Wiley, 1937. (Sección 11).

D. Roller, ***The Early Deielopment of the Concepts of Temperature and Heat,*** Harvard University Press, 1950.

Patrones y escalas de temperatura

H. C. Wolfe, ***Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry***, Volume ***2,*** Reinhold, 1955.

Se compone de las ponencias presentadas al Tercer Simposio sobre Temperatura, Washington D.C., octubre de 1954, y contiene varios artículos referentes a escalas de temperatura.

R. E. Wilson y R. D. Arnold, «Thermometry and Pyrometry», capítulo 5.3 del ***Handbook of Physics,*** editado por Condon y Odishaw, McGraw Hill, 1958.
Un breve resumen útil.

Uso de los jacobianos y otros procedimientos de reducción de fórmulas

N. Shaw, ***Phil. Trans. Roy. Soc. London,*** **Ser.** ***A, 234,*** 299 (1935).
Describe el uso de los jacobianos.

D. E. Christie, ***Am. J. Phys. 25,*** 486 (1957).
Contiene varias formas alternativas del cuadrado mnemotécnico, y diversas referencias.

El principio de Le Châtelier-Braun

L. Landau y **E.** Lifshitz, ***Statistical Physics,*** Oxford University Press, 1938, 1.ª edición, sección 37.

Puntos críticos y transiciones de fase de segundo orden

L. Tisza, «On the General Theory of Phase Transitions», capítulo 1.º de ***Phase Transformations in Solids***, editado por Smoluchowski, Mayer y Weyl, Wiley, 1951.

O. K. Rice, ***Critical Phenomena of Thermodynamics and Physics of Matter,*** Princeton University Press, 1955.

El postulado de Nemst

W. Nernst, ***Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des Neuen Warmetheorems,*** Knappe, Halle, 1918.

M. Planck, ***Treatise on Thermodynamics,*** Dover, 1945.
Traducción de la séptima edición alemana.

La ((inaccesibilidad de la temperatura cero»

E. A. Guggenheim, ***Thermodynamics***, North Holland Publishing Company, 1949. Sección 4.68.

Termodinámica química

K. G. Denbigh, ***Principles of Chemical Equilibrium***, Cambridge University Press, 1955.

F. W. MacDougall, ***Thermodynamics and Chemistry,*** Wiley, 1939.

I. Prigogine y R. Defay, ***Chemical Thermodynamics,*** Longmans, 1954.

Elasticidad

A. E. H. Love, ***Mathematical Theory of Elasticity,*** Dover, 1944.
Es este probablemente el texto más conocido sobre la teoría de la elasticidad.

I. S. Sokolnikoff, ***Mathematical Theory of Elasticity,*** McGraw-Hill, 1956.

T. W. Ting y J. C. M. Li, ***Phys. Rev.*** **106,** 1165 (1957).
Colección de fórmulas termodinámicas y descripción de los métodos jacobianos.

Magnetismo

L. F. Bates, ***Modern Magnetism***, Cambridge University Press. 1939.

R. M. Bozorth, ***Ferromagnetism***, Van Nostrand, 1951.

Fluctuaciones termodinámicas

A. Einstein, ***Ann. phys.*** **33,** 1275 (1910).

R. F. Greene y H. B. Callen, ***Phys. Rev.*** **83,** 1231 (1951).

Termodinámica irreversible

S. R. DeGroot, ***Thermodynamics of Irreversible Processes,*** North Holland Publishing Company, 1951.
Se trata de un compendio y crítica de aplicaciones del teorema de la reciprocidad de Onsager.

I. Prigogine, ***Introduction to Therrnodynamics of Irreversible Processes,*** M. Thomas, 1955.
Un tratamiento elemental de los principios del teorema de Onsager y del principio de mínima disipación de entropía.

Efectos termoeléctricos y termomagnéticos

Lord Kelvin (Sir. W. Thomson), ***Collected Papers 1,*** págs. 232-291, Cambridge, 1882.
La exposición original de los efectos termoeléctricos. Este documento es particularmente interesante por la claridad de percepción de Kelvin sobre la falta de rigor del argumento por él propuesto, precaución abandonada por sus herederos científicos durante casi un siglo.

H. B. Callen, ***Phys. Rev.*** **73,** 1349 (1948); también «Electrochemical Contants», National Bureau of Standards circular 524, agosto 1953

P. Mazur y I. Prigogine, J. ***phys. radium*** **12,** 616 (1951).

S. R. DeGroot, ***Thermodynamics of Irreversible Processes,*** North Holland Publishing Company, 1951.

Indice